



André Filipe Viegas Morujo

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

Estudo da Utilização de Cinzas de Biomassa (Volantes e de Fundo) na Remoção de Fosfatos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil *Engenharia Sanitária*

Orientador: Prof. Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar
da FCT-UNL

Estudo da Utilização de Cinzas de Biomassa (Volantes e de Fundo) na Remoção de Fosfatos

© André Filipe Viegas Morujo
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, pela orientação do presente trabalho e por todos os conselhos e incentivos prestados, que juntamente com os conhecimentos transmitidos foram fulcrais para a realização desta dissertação.

Ao Mestre Rui Barbosa, bolseiro de investigação da FCT-UNL, pelo apoio manifestado e por todas as discussões técnicas ao longo do tempo em que se realizou este trabalho.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da FCT-UNL e Presidente do DCTB da FCT-UNL, por me ter possibilitado realizar esta dissertação no DCTB e pelas condições que proporcionou.

A todos os meus amigos e colegas pelo apoio manifestado ao longo de mais esta etapa.

À minha família, pelo apoio incondicional, pelo entusiasmo e pela paciência demonstrada ao longo do meu percurso académico.

À Rita, pela compreensão e incentivo ao longo dos últimos meses, e por tudo aquilo que me ofereceu.

RESUMO

A descarga de águas residuais tratadas com concentrações elevadas de fósforo poderá levar ao aumento da actividade dos produtores primários nas massas de água, resultando em processos de eutrofização. A eutrofização, como um processo de enriquecimento de nutrientes, conduz a alterações da qualidade da água e da estrutura e função das comunidades existentes em meios aquáticos.

A presença de concentrações elevadas de Ca, Al e Fe e concentrações reduzidas de metais pesados nas cinzas (volantes e de fundo), produzidas na combustão de biomassa florestal em Leito Fluidizado Borbulhante (LFB), torna-as potencialmente interessantes como meio para a remoção de fósforo presente em águas residuais.

Neste âmbito, realizaram-se ensaios de coagulação-floculação com o objectivo de estudar o efeito da adição de cinzas de biomassa (volantes e de fundo) na remoção de fosfatos numa água residual sintética e numa água residual tratada proveniente de uma indústria de pasta e papel. Foi ainda estudada a variação da ecotoxicidade dos sobrenadantes resultantes do tratamento das águas residuais com as cinzas de biomassa.

A adição de cinzas volantes, numa razão Sólido/Líquido (S/L) de 3,35 g/L, e de fundo, numa razão S/L de 9,05 g/L, no ensaio com água residual sintética, permitiu atingir remoções de fosfatos superiores a 99% e a 97%, respectivamente. No ensaio com a água residual da indústria de pasta e papel, a adição de cinzas volantes, numa razão S/L de 34,45 g/L, e de fundo, numa razão S/L de 46,59 g/L, permitiu atingir remoções de fosfatos superiores a 97% e 90%, respectivamente. A adição de cinzas permitiu obter boas eficiências de remoção de fosfatos, sem a introdução de concentrações significativas de metais e sem causar ecotoxicidade nos sobrenadantes resultantes do tratamento.

Na água residual de pasta e papel, a adição das cinzas volantes e de fundo promoveu igualmente a redução da cor, dos SST, da CQO e da CBO₅. No sobrenadante referente à adição de cinzas volantes numa razão S/L de 34,45 g/L, registaram-se percentagens de redução de 73,5%, 87,2%, 71,8% e de 45,5% relativamente aos parâmetros cor, SST, CQO e CBO₅, respectivamente. Relativamente ao sobrenadante resultante da adição de cinzas de fundo numa razão S/L de 46,59 g/L, registaram-se percentagens de redução de 46,0%, 79,6%, 46,7% e superior a 90,9% para aqueles parâmetros químicos, respectivamente.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a utilização de cinzas de biomassa poderá ser uma solução promissora para a remoção de fosfatos no tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: Cinzas de biomassa, água residual, remoção de fosfatos, metais pesados; ecotoxicidade.

ABSTRACT

The discharge of treated wastewaters with excessive concentrations of phosphorus can lead to an increased activity of primary producers in water bodies, resulting in eutrophication processes. Eutrophication, as a process of nutrient enrichment, leads to changes in water quality and in the structure and interactions of biological communities present in aquatic environments.

The presence of high concentrations of Ca, Al and Fe and low concentrations of heavy metals in fly and bottom ashes, produced in the combustion of forest biomass in a Bubbling Fluidized Bed Furnace (BFBF), makes them potentially interesting for the removal of phosphorus from wastewaters.

In this context, coagulation-flocculation assays were performed in order to study the effect of biomass ashes (fly and bottom) in the removal of phosphate from a synthetic wastewater and a treated wastewater from a pulp and paper mill. The ecotoxicity levels of the supernatants resulting from the treatment with biomass ashes were assessed.

The addition of fly ashes in a Solid/Liquid (S/L) ratio of 3.35 g/L and bottom ashes in a S/L ratio of 9.05 g/L in the assay with synthetic wastewater reached removal percentages of phosphates above 99% and 97%, respectively. In the assay with the wastewater from a pulp and paper mill, the addition of fly ashes in a S/L ratio of 34.45 g/L and bottom ashes in a S/L ratio of 46.59 g/L reached removal percentages of phosphates higher than 97% and 90%, respectively. The addition of ashes enabled to achieve good removal efficiencies of phosphate without introducing significant concentrations of metals and without causing ecotoxicity to the supernatants resulting from the treatment.

In the wastewater from the pulp and paper mill, the addition of fly ashes and bottom ashes also promoted the reduction of color, TSS, COD and BOD₅. In the supernatant resulting from the addition of fly ashes in a S/L ratio of 34.45 g/L, reduction percentages of 73.5%, 87.2%, 71.8% and 45.5% for color, TSS, COD and BOD₅, respectively, were registered. For the supernatant resulting from the addition of bottom ashes in a S/L ratio of 46.59 g/L, reduction percentages of 46.0%, 79.6%, 46.7% and higher than 90.9% for those chemical parameters, respectively, were determined.

The results of this study suggest that the use of biomass ashes may be a promising solution for the removal of phosphates in wastewater treatment.

Keywords: Biomass ash, wastewater, removal of phosphates, heavy metals, ecotoxicity.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1	Introdução	1
1.1	Fósforo nas Águas Residuais Tratadas.....	1
1.1.1	Problemática da Presença de Fósforo nas Massas de Água	1
1.1.2	Fontes de Poluição de Fósforo	2
1.1.3	Caracterização das Águas Residuais da Indústria de Pasta e Papel	3
1.2	Cinzas de Biomassa.....	8
1.2.1	Leito Fluidizado Borbulhante.....	8
1.2.2	Cinzas Provenientes da Combustão de Biomassa	10
1.3	Processo de Coagulação-Floculação	11
1.3.1	Coagulação	12
1.3.2	Floculação	16
1.3.3	Factores que Afectam o Processo de Coagulação-Floculação	17
1.4	Objectivos da presente dissertação.....	19
2	Material e Métodos	21
2.1	Cinzas de Biomassa.....	21
2.1.1	Caracterização Granulométrica	21
2.1.2	Ensaio de Digestão Ácida	22
2.1.3	Ensaio de Lixiviação	22
2.1.4	Caracterização Química dos Digeridos e dos Lixiviados	23
2.2	Águas Residuais Ensaçadas	25
2.2.1	Água Residual Sintética	25
2.2.2	Água Residual da Indústria de Pasta e Papel.....	29
2.3	Ensaio de Coagulação-Floculação.....	33
2.3.1	Condições do Ensaio	33
2.3.2	Caracterização Química	34
2.3.3	Caracterização Ecotoxicológica	35

3	Resultados e Discussão.....	37
3.1	Cinzas de Biomassa.....	37
3.1.1	Caracterização Granulométrica	37
3.1.2	Caracterização Química dos Digeridos	38
3.1.3	Caracterização Química dos Lixiviados	40
3.2	Água Residual Sintética	42
3.2.1	Ensaio de Coagulação-Floculação.....	42
3.2.2	Caracterização Ecotoxicológica	46
3.3	Água Residual da Indústria de Pasta e Papel.....	47
3.3.1	Caracterização da Amostra Bruta.....	47
3.3.2	Ensaio de Coagulação-Floculação.....	49
3.3.3	Caracterização da Água Residual de Pasta e Papel após tratamento com Cinzas de Biomassa	52
3.3.4	Caracterização Ecotoxicológica	55
4	Conclusões.....	57
5	Referências Bibliográficas	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema do ciclo de actividades da indústria papelreira.....	4
Figura 1.2 - Produção total, em milhões de toneladas, de pasta para papel a nível nacional, entre 2000 e 2009.....	5
Figura 1.3 - Captação total de água para a indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009... ..	5
Figura 1.4 - Produção de efluente líquido pela indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009.....	6
Figura 1.5 - Variação da CBO ₅ presente no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009.....	6
Figura 1.6 - Variação da CQO presente no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009.....	7
Figura 1.7 - Variação dos SST presentes no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009.....	7
Figura 1.8 - Variação do Fósforo Total presente no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 2003 e 2009.....	8
Figura 1.9 - Esquema de um Leito Fluidizado Borbulhante	9
Figura 1.10 - Variação da energia de interacção em função da distância entre duas partículas coloidais.	12
Figura 1.11 - Formação de agregados polímero-partículas por ligações em ponte.....	14
Figura 2.1 - Esquema da estrutura suporte e indicação da disposição dos vasos das diferentes concentrações e repetições, relativos ao ensaio com <i>A. franciscana</i>	28
Figura 2.2 - Pormenor da campanha de amostragem realizada numa ETARI de uma indústria de pasta e papel.	29
Figura 3.1 - Distribuição das cinzas de fundo e volantes por diferentes classes granulométricas (% m/m b.s.).....	37
Figura 3.2 - Eficiências de remoção de fósforo da água residual sintética em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.....	43
Figura 3.3 - Linhas de tendência da remoção de fósforo da água residual sintética em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.	44

Figura 3.4 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual sintética, em função da razão S/L de cinzas volantes.	45
Figura 3.5 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual sintética, em função da razão S/L de cinzas de fundo.	45
Figura 3.6 - Variação de pH nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual sintética. em função da razão S/L de cinzas volantes e de fundo.	46
Figura 3.7 - Eficiências de remoção de fósforo da água residual de pasta e papel em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.....	49
Figura 3.8 - Linhas de tendência da remoção de fósforo da água residual de pasta e papel em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.	50
Figura 3.9 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual de pasta e papel, em função da razão S/L de cinzas volantes.	51
Figura 3.10 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual de pasta e papel, em função da razão S/L de cinzas de fundo.....	51
Figura 3.11 - Variação de pH nos sobrenadantes resultantes do ensaio de coagulação-floculação com água residual de pasta e papel, em função da razão S/L de cinzas volantes e de fundo.....	52
Figura 3.12 - Amostra de água residual bruta de pasta e papel (A) e sobrenadantes resultantes do ensaio de coagulação-floculação com adição de 34,45 g/L de cinzas volantes (B) e de 46,59 g/L de cinzas de fundo (C).....	54

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 – Aspectos positivos e negativos associados à combustão de biomassa em LFB.	10
Quadro 2.1 - Fracções consideradas na caracterização granulométrica das cinzas de biomassa.	21
Quadro 2.2 - Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos e dos lixiviados das amostras, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos.	24
Quadro 2.3 - Norma, metodologia e equipamento utilizado na determinação do pH da água residual sintética.	26
Quadro 2.4 - Parâmetros físico-químicos analisados na água residual de pasta e papel, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos.	32
Quadro 2.5 – Factores (<i>F</i>) aplicados no cálculo da razão S/L a utilizar nos ensaios de coagulação-floculação envolvendo a água residual sintética.	34
Quadro 2.6 - Factores (<i>F</i>) aplicados no cálculo da razão S/L a utilizar nos ensaios de coagulação-floculação envolvendo a água residual de pasta e papel.	34
Quadro 3.1 - Caracterização química dos digeridos das cinzas de biomassa (volantes e de fundo). 39	
Quadro 3.2 - Caracterização química dos lixiviados das cinzas de biomassa (volantes e de fundo).	40
Quadro 3.3 - Fracções solúveis dos elementos metálicos determinados na caracterização química dos digeridos das cinzas de biomassa e na caracterização química dos seus lixiviados.	42
Quadro 3.4 - Razões S/L utilizadas nos ensaios envolvendo a água residual sintética para remoção de fósforo.	42
Quadro 3.5 - Caracterização ecotoxicológica da água residual sintética e dos sobrenadantes seleccionados resultantes do ensaio de remoção de fósforo.	47
Quadro 3.6 - Caracterização da amostra bruta de água residual de pasta e papel.	48
Quadro 3.7 - Razões S/L utilizadas nos ensaios envolvendo a água residual de pasta e papel.	49
Quadro 3.8 - Caracterização da água residual de pasta e papel após tratamento com cinzas de biomassa.	53
Quadro 3.9 - Caracterização ecotoxicológica da água residual de pasta e papel e dos sobrenadantes seleccionados resultantes do ensaio de remoção de fósforo.	55

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

AEA – Agência Europeia do Ambiente

CBO – Carência Bioquímica em Oxigénio

CELPA – Associação da Indústria Papeleira

CQO – Carência Química em Oxigénio

EAA – Espectrometria de Absorção Atómica

ETAR – Estações de Tratamentos de Águas Residuais

ETARI – Estações de Tratamentos de Águas Residuais Industriais

LFB – Leite Fluidizado Borbulhante

PTFE – Politetrafluoretileno

SST – Sólidos Suspensos Totais

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fósforo nas Águas Residuais Tratadas

1.1.1 Problemática da Presença de Fósforo nas Massas de Água

Em ambiente aquático, o crescimento do fitoplâncton e de algas é frequentemente controlado pela disponibilidade de nutrientes, como por exemplo o fósforo (Casey, 1993; NERI, 1997; Parsons e Berry, 2004). O incremento dos níveis de nutrientes, associado a outros factores, conduz ao aumento da actividade dos processos de produção biológica das massas de água, resultando em processos de eutrofização (Douglas *et al.*, 2004; Parsons e Berry, 2004).

Segundo Rast e Thornton (1996), Tusseau-Vuillemin (2001) e MetCalf & Eddy (2003), a eutrofização é um processo natural de envelhecimento das massas de água, durante o qual sofrem um enriquecimento em elementos orgânicos e inorgânicos, conduzindo ao domínio do ecossistema por plantas aquáticas, seguido da transformação em pântanos, e por fim em sistemas terrestres. Em condições normais, este é um processo muito lento, mas que pode ser acelerado por actividades humanas, perturbando o equilíbrio natural – eutrofização cultural (Vasconcelos, 1999; Tusseau-Vuillemin, 2001), desequilibrando muitas vezes o ecossistema de forma irreversível. As descargas de águas residuais domésticas, urbanas e industriais encontram-se entre os principais factores que contribuem para esse enriquecimento (Vasconcelos e Pereira, 2002).

Diversos ecossistemas aquáticos sofreram, nas últimas décadas, alterações biológicas indesejáveis como consequência do aumento da afluência de nutrientes (Evans e Johnston, 2004), em grande parte de origem antropogénica (AEA, 2005). A eutrofização de águas interiores e marinhas é apontada pela Agência Europeia do Ambiente como um dos principais problemas ambientais europeus, encontrando-se disseminado por toda a Europa (AEA, 2005).

No caso das águas interiores, o fósforo é normalmente considerado como o nutriente limitante (Novonty, 2003; Douglas *et al.*, 2004; Evans e Johnston, 2004; Farmer, 2004) e o nutriente-chave no processo de eutrofização em águas superficiais (Casey, 1993; Burke *et al.*, 2004), devendo por isso ser dada ênfase à implementação de medidas de redução do mesmo nas águas residuais tratadas.

O aumento da actividade fotossintética associada à eutrofização pode resultar numa sobressaturação em oxigénio, em particular à superfície da massa de água onde a incidência solar é mais favorável. Devido ao desenvolvimento da biomassa, a turbidez da água aumenta, reduzindo a incidência da luz na coluna de água e limitando a produção primária às camadas superficiais. Consequentemente, a disponibilidade de oxigénio nas camadas mais profundas decresce, conduzindo à morte da fauna e flora aquática (Burke *et al.*, 2004), que, ao sedimentar, irão provocar um aumento nas necessidades de oxigénio para degradação da matéria orgânica,

correspondendo a uma diminuição do oxigénio dissolvido na coluna de água (Douglas *et al.*, 2004).

A eutrofização representa um problema não apenas do ponto de vista visual, mas sobretudo de saúde pública, particularmente quando são atingidos níveis de produtividade primária que interferem com possíveis usos da massa de água (AEA, 2005):

- Interferência na estética e nos usos recreativos, devido a *tapetes* de algas, odores e coloração;
- Variações diurnas de oxigénio dissolvido, pode conduzir à morte de peixes durante a noite devido a teores baixos de oxigénio;
- Sedimentação de fitoplâncton e algas no fundo da massa de água que pode provocar aumento da carência em oxigénio nos sedimentos, com consequente redução do teor de oxigénio dissolvido;
- Desenvolvimento de algas e cianobactérias que causam toxicidade no Homem e animais, tornando a água imprópria para o consumo.

1.1.2 Fontes de Poluição de Fósforo

As descargas de nutrientes de origem pontual diminuíram significativamente no decurso dos últimos trinta anos, verificando-se, na Europa, um decréscimo na emissão de fosfatos através de águas residuais, domésticas ou industriais, em cerca de 30 a 60%, desde a década de 80 (Farmer, 2004; AEA, 2005). Esta diminuição, apesar de variar ao longo do continente europeu, resultou da implementação da Directiva do Conselho 91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991, referente ao tratamento de águas residuais urbanas, a qual foi transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de Junho de 1997. Esta legislação promoveu um esforço significativo no investimento para a redução da poluição, estabelecendo valores limite de descarga, como por exemplo de 1,0 e 2,0 mg/L de fósforo total em águas residuais urbanas tratadas, apesar de alguns países terem estipulado valores mais rígidos (0,5-0,8 mg/L) para controlar a eutrofização (Hussain *et al.*, 2011). Segundo aquela Directiva, caso ocorra a descarga de águas residuais para massas de água eutróficas ou que corram o risco de eutrofização, deverão ser implementados sistemas de tratamento de remoção de nutrientes.

Apesar de em Portugal as fontes pontuais contribuírem significativamente com fósforo para as massas de água superficiais, as descargas de origem pontual encontram-se insuficientemente caracterizadas (Diogo, 2008). Os dados existentes, relativos à qualidade dos efluentes de ETAR ou de sistemas de drenagem, são escassos. No caso das águas residuais industriais, os dados disponíveis são ainda mais escassos.

Devido à inexistência de informação relativa à qualidade das águas residuais, bem como a

necessidade de definir estratégias que permitam a redução da poluição das massas de água superficiais, as descargas de origem urbana têm vindo a ser objecto de caracterização através da implementação do Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais (INSAAR). Desenvolvido pelo INAG, I. P., o INSAAR tem como objectivo catalogar dados que permitam avaliar o consumo de água e a rejeição de águas residuais, as condições de dimensionamento e funcionamento das infra-estruturas, as áreas e populações servidas, a qualidade dos serviços prestados e, ainda, os custos e proveitos associados a esses serviços (INSAAR, 2011). Os primeiros dados correspondem ao ano de 2002 e têm vindo a ser actualizados desde então, sendo os dados mais actuais referentes ao ano de 2009. Apesar de as entidades gestoras contribuírem cada vez mais para o INSAAR, a informação relativa à qualidade das águas residuais é ainda insuficiente.

Relativamente às fontes de poluição industrial, os dados existentes não permitem uma caracterização adequada do problema a nível nacional. Tal deve-se ao facto de a maior parte dos dados existentes serem de acesso restrito e de, durante vários anos, as descargas de nutrientes, por parte deste sector, não terem sido alvo de atenção. Esta condição impossibilita o desenvolvimento de estudos que permitam melhorar a situação actual. No contexto industrial, é de referir a implementação da Directiva do Conselho 96/61/CE, de 24 de Setembro de 1996 (revogada pela Directiva do Conselho 2008/1/CE, de 15 de Janeiro de 2008), transposta para legislação nacional pelo Decreto-Lei nº 194/2000, de 21 de Agosto de 2000, (revogado pelo Decreto-Lei 173/2008, de 26 de Agosto de 2008) relativa à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (PCIP). Segundo este diploma, as actividades industriais, descritas no Anexo I da Directiva, passam a ser obrigadas a registar e comunicar em formulário próprio todas as emissões poluentes que efectuem para o ambiente, ar, água e solo. Este registo é obrigatório para a obtenção de uma licença ambiental, sem a qual as instalações industriais não podem laborar.

1.1.3 Caracterização das Águas Residuais da Indústria de Pasta e Papel

A indústria papeleira é a designação geral atribuída a um conjunto de entidades relacionadas com a produção de pastas para papel e de diferentes tipos de papéis. Na realidade, a actividade desta indústria (Figura 1.1) expande-se a quase todo o ciclo de vida dos produtos por si produzidos, estando envolvida desde a produção de matérias-primas até ao tratamento dos produtos no fim de vida.

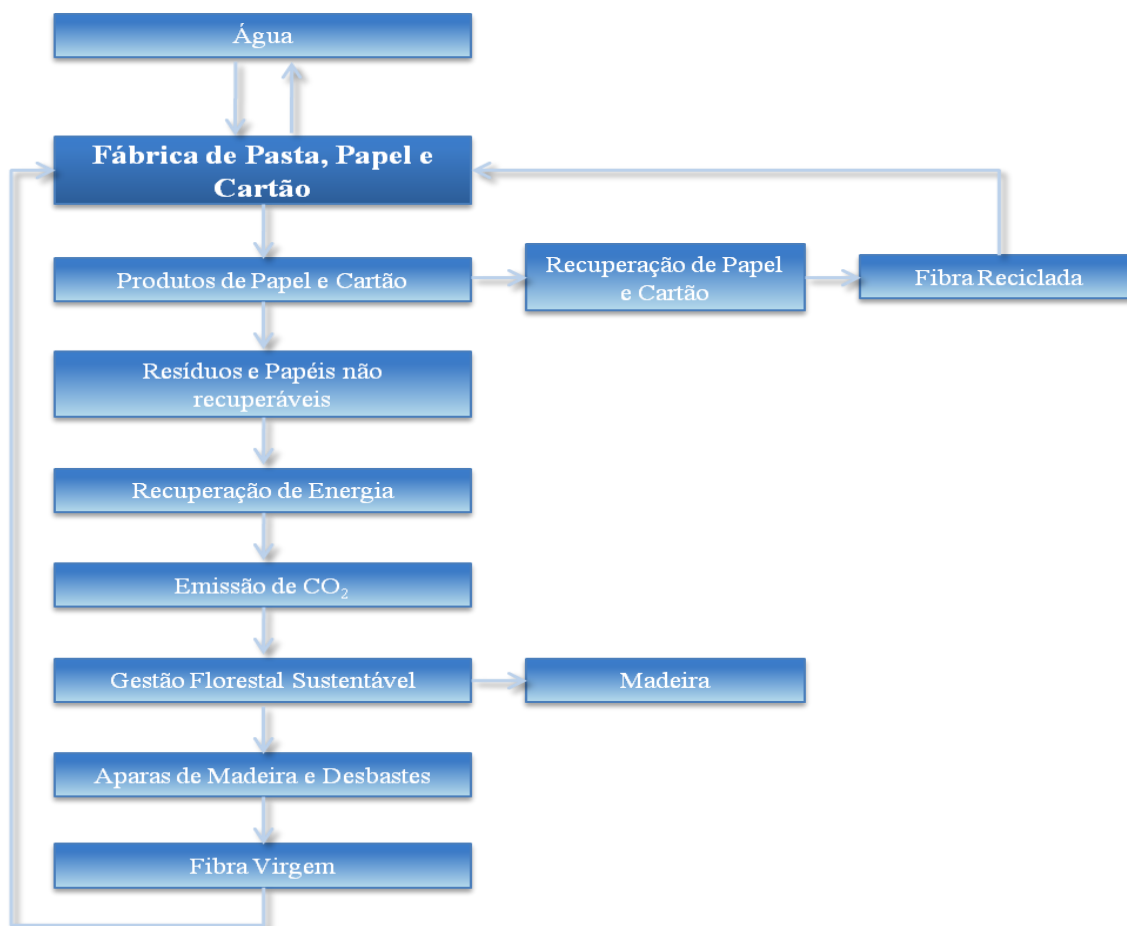


Figura 1.1 - Esquema do ciclo de actividades da indústria papeleira (adaptado de CELPA, 2010).

Segundo a CELPA (2010), a produção de pastas para papel, a nível europeu, registou em 2009 uma quebra de 13,5%, face a 2008. Em 2009, Portugal foi o 4º maior produtor europeu de pasta, com uma quota de mercado de 7,1%, e o 3º maior produtor de pastas químicas, com 8,9% da produção. Apesar do decréscimo a nível europeu, as empresas nacionais registaram entre 2008 e 2009, um aumento da produção de pasta para papel de 7,9%, com um total de 2182 milhões de toneladas deste material (Figura 1.2). Este aumento foi canalizado sobretudo para a exportação para outras zonas do mundo fora da Europa, verificando-se um aumento de 23% nas exportações (CELPA, 2010).

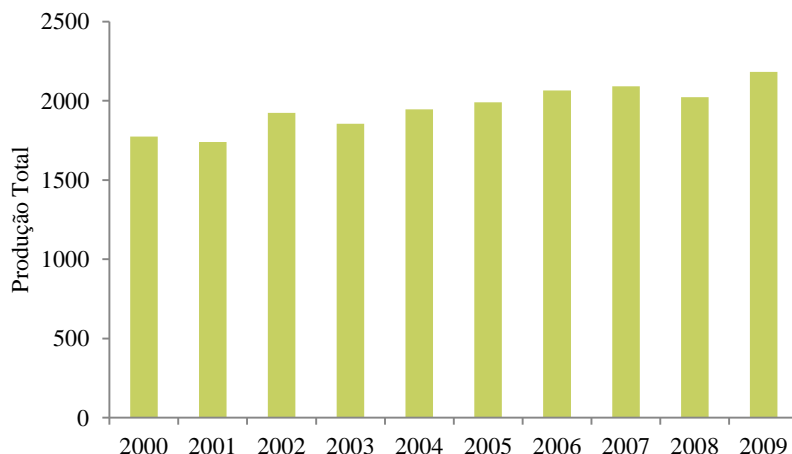


Figura 1.2 - Produção total, em milhões de toneladas, de pasta para papel a nível nacional, entre 2000 e 2009 (adaptado de CELPA, 2010).

O crescimento da produção tem sido sempre acompanhado por uma crescente preocupação ao nível do tratamento das águas residuais, sendo a quase totalidade (99%) da água residual produzida no sector sujeito a tratamento secundário.

Após o pico alcançado em 2002 o volume de água total captado, englobando a produção de pasta, papel e cartão, tem vindo sucessivamente a decrescer ao longo dos últimos anos. Porém em 2009, o volume de água total captado aumentou ligeiramente devido ao acréscimo de produção que se verificou (Figura 1.3). Actualmente, o consumo de água por tonelada produzida situa-se nos 25 m³/t (CELPA, 2010).

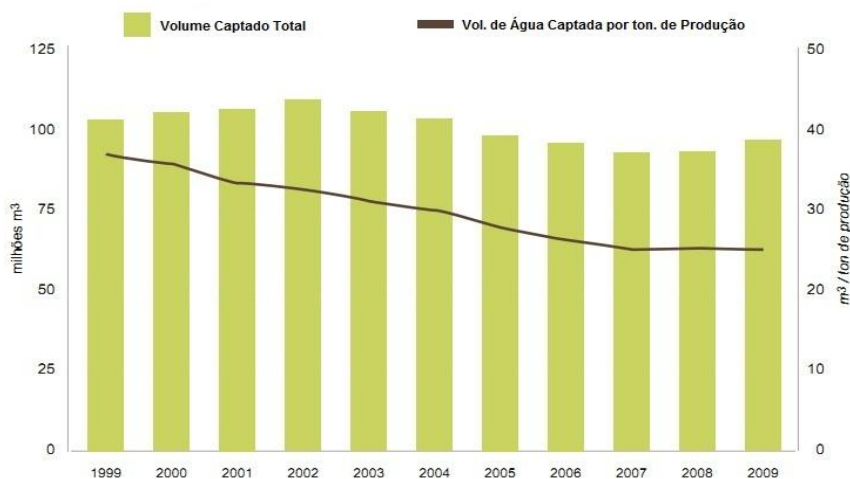


Figura 1.3 - Captação total de água para a indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009 (CELPA, 2010).

O volume de efluente líquido produzido reflecte a tendência verificada na captação de água, com um decréscimo sucessivo, até 2008, após um máximo obtido em 2002. O aumento de efluente

líquido em 2009 é uma consequência natural do acréscimo de volume de água total captado, derivado do aumento de produção (Figura 1.4) (CELPA, 2010).

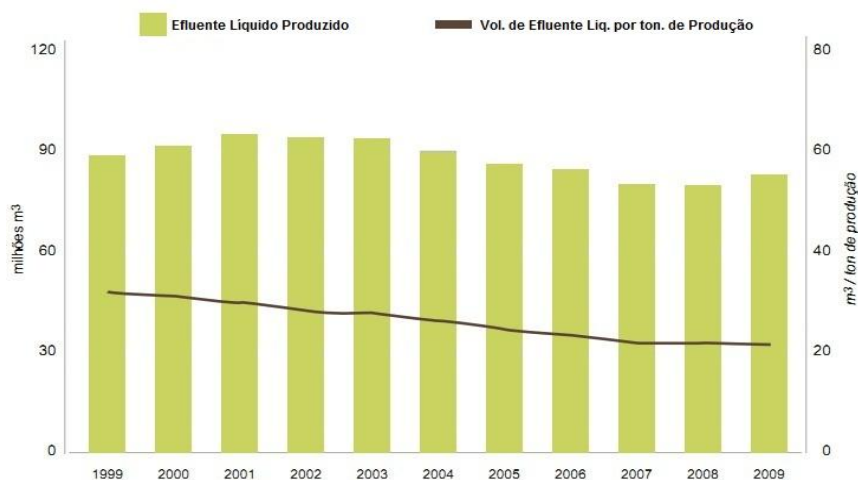


Figura 1.4 - Produção de efluente líquido pela indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009 (CELPA, 2010).

A modernização e a adopção das melhores técnicas disponíveis para o sector permitiram melhorias significativas em diversos parâmetros do efluente líquido, tendo-se verificado entre 2000 e 2009 uma diminuição acentuada na quantidade de CBO₅, CQO e SST presente na água residual tratado. Face a 2008, registaram-se em 2009 reduções de 33% na CBO₅ (Figura 1.5) e de 31% na CQO (Figura 1.6), enquanto os SST permaneceram inalterados (Figura 1.7) (CELPA, 2010).

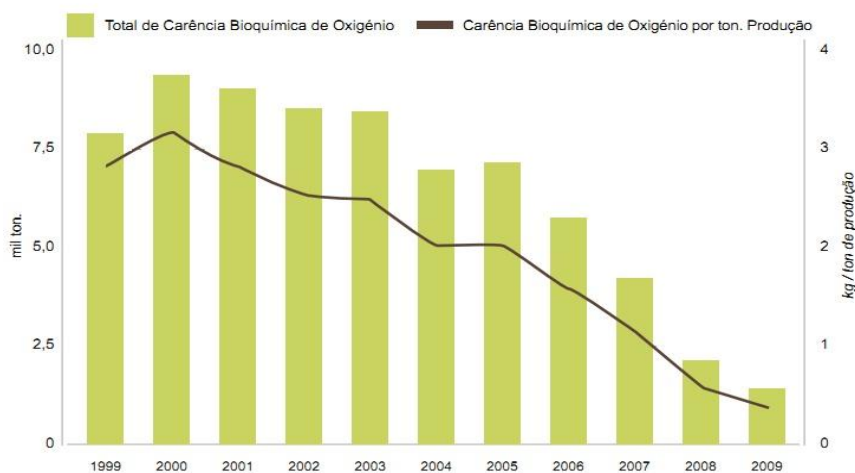


Figura 1.5 - Variação da CBO₅ presente no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009 (CELPA, 2010).

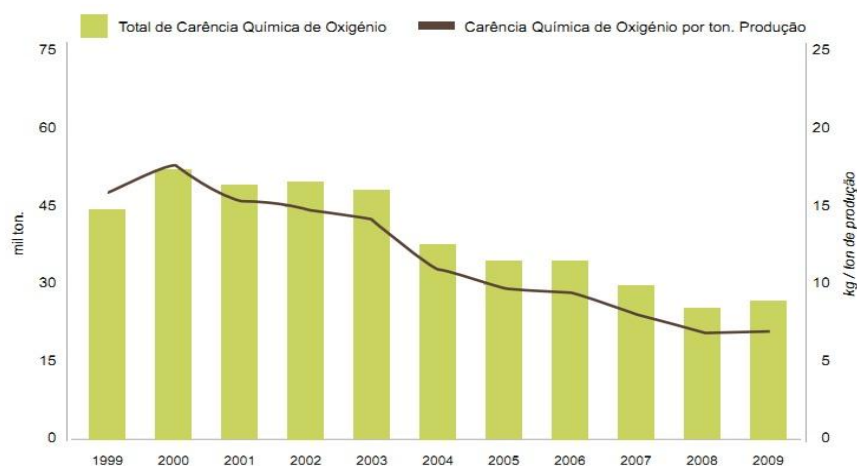


Figura 1.6 - Variação da CQO presente no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009 (CELPA, 2010).

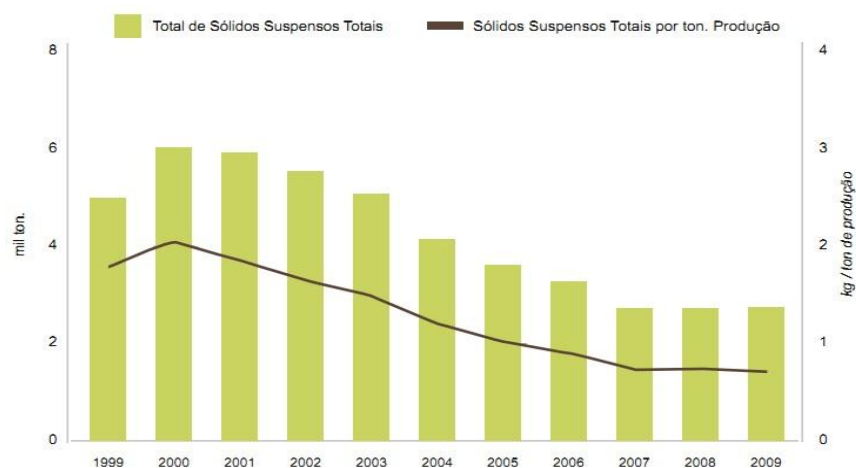


Figura 1.7 - Variação dos SST presentes no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 1999 e 2009 (CELPA, 2010).

Relativamente ao Fósforo Total (Figura 1.8), verificou-se uma tendência de diminuição da concentração presente no efluente tratado, entre 2003 e 2009, a nível nacional. As concentrações de Fósforo Total decresceram 10%, face a 2008, e 24%, face a 2007 (CELPA, 2010).

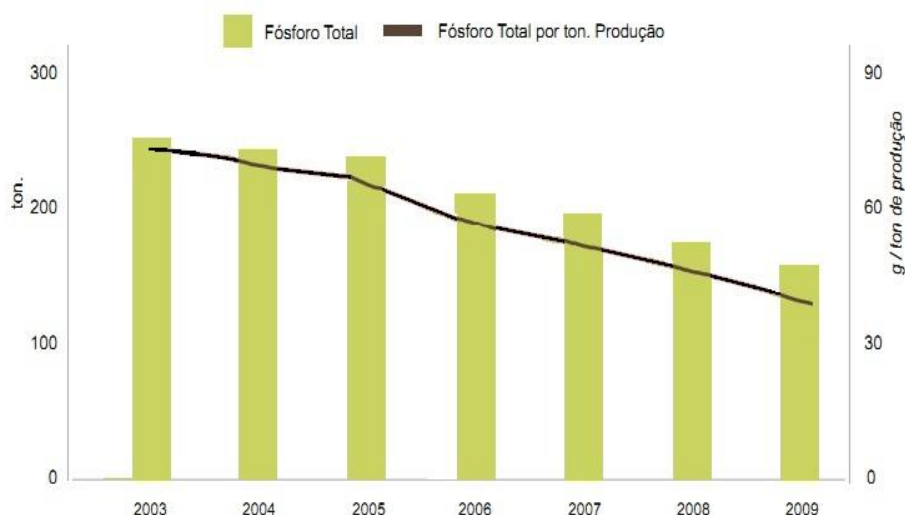


Figura 1.8 - Variação do Fósforo Total presente no efluente tratado da indústria papelreira a nível nacional, entre 2003 e 2009 (adaptado CELPA, 2010).

1.2 Cinzas de Biomassa

1.2.1 Leito Fluidizado Borbulhante

A combustão da biomassa consiste na oxidação da sua matéria orgânica, efectuada a altas temperaturas, pela utilização do ar atmosférico, em excesso, como agente oxidante e libertando energia, na forma de calor, CO₂, vapor de água e cinzas (Carrasco, 2001).

A utilização da tecnologia de Leitos Fluidizados Borbulhantes (LFB) é cada vez mais ampla, devido a diversas características positivas que este processo apresenta, como por exemplo a elevada eficiência de combustão com diferentes combustíveis, o controlo de emissões poluentes e as elevadas taxas de transferência de calor (Santos e Goldstein, 2008; Fedje *et al.*, 2010). Os LFB encontram-se indicados para a combustão de biomassa florestal (Santos e Goldstein, 2008), que é uma fonte de energia renovável, visto que a emissão de Gases de Efeito de Estufa (GEE) que gera ser compensada pela acção de sumidouro que a floresta que a originou teve ao longo da sua vida útil (Cuiping *et al.*, 2004; Reimann *et al.*, 2008).

Apesar de um LFB poder apresentar diferentes formatos, a constituição das distintas câmaras de combustão é semelhante. Um LFB, esquematizado na Figura 1.9, é constituído da seguinte forma (Abelha, 2010):

- Câmara de combustão de secção circular ou rectangular vertical;
- Prato de fundo perfurado contendo um leito constituído por material granular e inerte (areia);
- Bombas de ar que mantêm o leito em suspensão (fluidizado);

- Alimentação de combustível efectuada de um modo contínuo, normalmente por um sistema do tipo “parafuso sem-fim”. O combustível é adicionado ao reactor acima do leito.

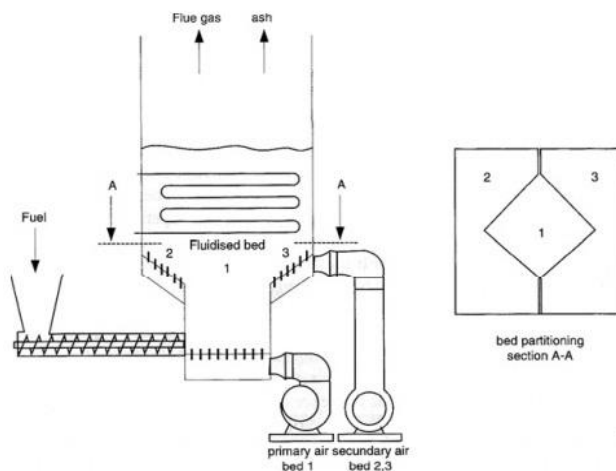


Figura 1.9 - Esquema de um Leito Fluidizado Borbulhante (adaptado de Abelha, 2010).

A câmara de combustão apresenta, normalmente, uma altura entre 6-15 m e uma potência térmica entre 20-50 MW, sendo mantida a uma temperatura entre os 700-900 °C, para prevenir a fusão das cinzas no leito. A biomassa a adicionar como combustível deve ser alvo de um pré-tratamento, de modo a torná-la o mais homogénea possível (facilita o transporte, mistura e alimentação), pelo que, em grandes sistemas a alimentação, deve ser efectuada em vários pontos devido a insuficiente mistura lateral na zona acima do leito (Abelha, 2010).

A injeção de ar, que normalmente se efectua a uma velocidade entre 1-4 m/s na câmara de combustão, ocorre em dois pontos distintos no reactor: na base do leito, denominando-se ar primário, e acima do leito, denominando-se ar secundário (Figura 1.9). A divisão do fornecimento de ar à câmara de combustão permite uma mistura eficiente do ar e da biomassa (menores quantidades de material inqueimado) que associado a um baixo excesso de ar permite reduzir a emissão de NO_x (Abelha, 2010).

Segundo Abelha (2010), apesar do excesso de ar ser necessário para aumentar a velocidade de fluidização (1,0-2,5 m/s), este provoca um decréscimo no potencial energético da instalação e aumenta o consumo de energia para alimentação do excesso de ar. Assim, o excesso de ar deve ser mantido o mais baixo possível.

O Quadro 1.1 sintetiza os aspectos positivos e negativos associados à combustão de biomassa em LFB (Abelha, 2010).

Quadro 1.1 – Aspectos positivos e negativos associados à combustão de biomassa em LFB.

Aspectos Positivos

- Não apresenta partes móveis na câmara de combustão;
- Baixas emissões de NO_x;
- Alta flexibilidade em relação ao tipo de biomassa e misturas utilizada;
- Baixo excesso de ar aumenta a eficiência e diminui o fluxo dos gases de combustão;
- Flexibilidade relativamente ao tamanho de partícula e humidade da biomassa.

Aspectos Negativos

- Altos custos de investimento e operacionais, interessante apenas para as centrais com potência superior a 20 MW;
- Grande quantidade de partículas nos gases de exaustão - precipitadores electrostáticos ou filtro de mangas;
- Acumulação de cinzas - descarga periódica ou contínua;
- Perda de material do leito com as cinzas - adição periódica de material fresco;
- Arranque demorado (até 15 horas) - necessita de queimador de arranque (gás ou fuelóleo).

1.2.2 Cinzas Provenientes da Combustão de Biomassa

A aposta na produção de electricidade a partir da combustão de biomassa florestal tem sido cada vez maior, quer a nível europeu, quer a nível nacional. A utilização de biomassa florestal como combustível para a produção de electricidade origina grandes quantidades de resíduos sólidos (cinzas) (Reimann *et al.*, 2008; Umamaheswaran e Batra, 2008; Ahmaruzzaman, 2010), que irão aumentar ainda mais, num futuro próximo, devido à adesão crescente na utilização da biomassa como combustível (Reimann *et al.*, 2008).

As características das cinzas provenientes da combustão de biomassa são muito diversas, dependendo de distintos factores, como o tipo de solo, biomassa, método de colheita e condições de combustão (Olanders e Steenari, 1995; Ahmaruzzaman, 2010; Singh *et al.*, 2011). Além disso, o mesmo tipo de biomassa pode apresentar diferenças nas suas características devido a factores de crescimento e produção, como por exemplo o clima, o armazenamento e a sua origem geográfica (Ahmaruzzaman, 2010).

As cinzas formadas no processo de combustão em LFB podem acumular-se no fundo do reactor, designando-se por cinzas de fundo, ou serem transportadas com os gases de exaustão, denominando-se por cinzas volantes, sendo captadas nos sistemas de tratamento de gases. Segundo Lopes (2010), as cinzas volantes apresentam pequenas dimensões, entre 0,001-500 µm, enquanto

as cinzas de fundo apresentam maiores dimensões ($>1000\ \mu\text{m}$). As cinzas de biomassa não contêm concentrações de metais pesados tão elevadas como as cinzas provenientes da combustão de carvão (Umamaheswaran e Batra, 2008; Ahmaruzzaman, 2010). No entanto, os metais alcalinos e alcalinos-terrosos, bem como alguns metais de transição e de pós-transição encontram-se presentes em elevadas concentrações. Em especial, a presença de cálcio, alumínio e ferro fazem com que as cinzas de biomassa sejam um material com um forte potencial químico para a remoção de fósforo a partir de águas residuais (Grubb *et al.*, 2000; Pengthamkeerati *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2010), porém não é usual a utilização de cinzas de biomassa no seu tratamento.

Existem distintas razões para a valorização das cinzas provenientes da combustão de biomassa, entre as quais se destacam, a minimização dos custos associados à sua eliminação; libertação de espaço em aterro, destinado à sua eliminação, para outros fins; criação de um retorno financeiro devido à venda de cinzas ou pelo menos a transferência dos custos relativos à sua valorização numa via alternativa, como por exemplo a produção de cimentos; e por fim, as cinzas podem substituir recursos naturais escassos e caros.

1.3 Processo de Coagulação-Floculação

As águas residuais contêm partículas em suspensão e/ou partículas solúveis que apresentam diferentes graus de sedimentabilidade. As partículas coloidais são de difícil sedimentação, principalmente devido às suas pequenas dimensões e à sua estrutura muito estável, sendo a sua remoção efectuada através do processo de coagulação-floculação.

A fase de coagulação visa desestabilizar as partículas que se encontram em suspensão, promovendo a colisão entre elas, enquanto a floculação promove a aglomeração em flocos das partículas desestabilizadas, com dimensões passíveis de sedimentarem. Em suma, o processo de coagulação-floculação tem como objectivo agregar partículas pequenas em aglomerados de maiores dimensões, para que possam ser removidos através de sedimentação ou filtração.

O processo de coagulação-floculação é geralmente aplicado no tratamento de águas para os seguintes fins (Almeida, 2007):

- Remover turvação;
- Remover cor (verdadeira e aparente);
- Eliminar bactérias, vírus e outros organismos patogénicos;
- Remover algas e outros organismos planctónicos;
- Eliminar, parcialmente, substâncias responsáveis por gostos e cheiros;
- Remover fosfatos;
- Remover metais pesados.

1.3.1 Coagulação

A fase de coagulação decorre em condições de mistura rápida, promovendo a desestabilização das partículas coloidais presentes na solução, num curto período de tempo. A desestabilização ocorre por adição de agentes coagulantes, proporcionando uma maior probabilidade de contacto e aglomeração das partículas.

Os principais mecanismos que actuam na fase de coagulação são:

➤ Compressão da Dupla Camada

Segundo Amirtharajah e O'Melia (1990) e Bratby (2006), H.J. Schulze e W.B. Hardy, em 1883 e 1990 respectivamente, demonstraram que a desestabilização de colóides em suspensão é provocada por iões de carga contrária a estes e que a eficiência dos iões no processo de coagulação é tanto maior quanto maior for a carga do ião.

A compressão pode ser obtida através do aumento da concentração de iões em suspensão, que conduz, conseqüentemente, ao aumento da concentração de iões na camada difusa. Devido ao acréscimo de iões, o volume necessário para que esta camada se mantenha electricamente neutra é diminuído e a espessura da camada torna-se mais reduzida. Com a redução do volume da camada difusa, o potencial de repulsão entre partículas é igualmente reduzido, fazendo prevalecer as forças de atracção (forças de Van der Waals) que irão anular a barreira energética que as partículas têm de ultrapassar para se aglomerarem (Figura 1.10) (Amirtharajah e O'Melia, 1990; Alves, 2007).

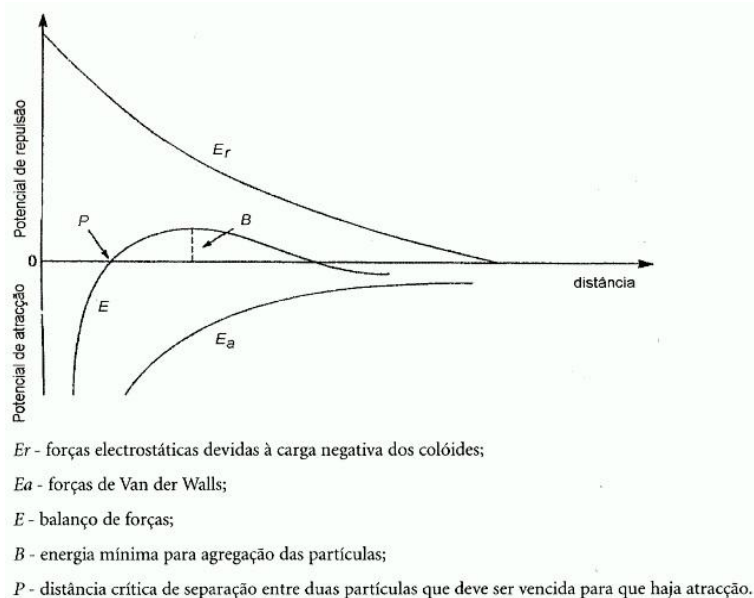


Figura 1.10 - Variação da energia de interação em função da distância entre duas partículas coloidais (Alves, 2007).

➤ Adsorção e Neutralização de Carga

A capacidade de um coagulante (mineral ou orgânico) em desestabilizar uma dispersão coloidal depende da interacção entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente (Amirtharajah e O'Melia, 1990). Por exemplo, quando se adiciona sulfato de alumínio a uma água originam-se iões metálicos que, devido à sua grande afinidade com as superfícies coloidais, são adsorvidos pelas partículas, neutralizando a carga superficial. A neutralização das cargas favorece a aglomeração (Alves, 2007).

Este mecanismo de desestabilização de suspensões requer menores dosagens de coagulante em comparação com o mecanismo de compressão de dupla camada, além de se verificar uma estequiometria entre a concentração de colóides e a quantidade de espécies desestabilizantes por adsorção.

Este mecanismo possibilita ainda inverter a carga eléctrica das partículas, de negativo para positivo, por sobredosagem das espécies adsorvidas (Amirtharajah e O'Melia, 1990; MetCalf & Eddy, 2003).

➤ Arrastamento de Partículas por Formação de Precipitado

A adição de sais metálicos trivalentes, como o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou o FeCl_3 , numa água, em concentrações suficientemente elevadas para que o produto de solubilidade dos respectivos hidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) seja excedido, gera precipitados que tendem a depositar-se por acção da gravidade (Amirtharajah e O'Melia, 1990; Henze *et al.*, 1997; Alves, 2007).

Os colóides ficam aprisionados nos flocos durante a génese ou durante a deposição dos precipitados, gerando precipitados bastante volumosos que são removidos por sedimentação (Alves, 2007).

➤ Adsorção e Formação de Pontes entre Partículas

Este mecanismo verifica-se quando se aplicam, como coagulantes, polímeros orgânicos, naturais ou sintéticos. Os polímeros, de cadeia linear longa ou fortemente ramificada, com uma superfície provida de distintos locais activos, podem adsorver várias partículas coloidais, formando pontes entre si. Outros agregados podem-se ligar a partes da molécula que se encontram livres, originando redes com boas características de sedimentação (Figura 1.11) (Amirtharajah e O'Melia, 1990; Alves, 2007).

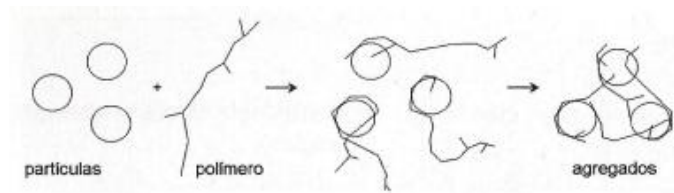


Figura 1.11 - Formação de agregados polímero-partículas por ligações em ponte (Alves, 2007).

Devido ao facto de os colóides possuírem normalmente carga negativa seria de esperar que apenas polímeros catiónicos fossem capazes de formar pontes entre partículas. Porém, polímeros aniónicos e neutros podem igualmente ser extremamente eficazes (Henze *et al.*, 1997; MetCalf & Eddy, 2003). No caso dos polímeros aniónicos, a sua eficácia reside na ligação entre os polímeros e os colóides através de um catião multivalente, por exemplo o cálcio. Relativamente aos polímeros neutros, tal pode dever-se a grupos presentes na cadeia polimérica onde existem, simultaneamente, cargas positivas e negativas em torno de determinados átomos que podem interagir com os colóides (Henze *et al.*, 1997).

1.3.1.1 Agentes Coagulantes

As partículas presentes numa água residual apresentam dimensões reduzidas, o que dificulta a sua sedimentação e posterior remoção. Para que se proceda à agregação das partículas e consequente decantação recorre-se à adição de agentes coagulantes.

Segundo Casey (1993), os agentes coagulantes mais importantes no tratamento de águas são os que apresentam, na sua constituição, sais de alumínio ou de ferro, por exemplo, o Sulfato de Alumínio e o Cloreto Férrico, respectivamente. A popularidade destes elementos deve-se não só à sua eficiência como coagulantes, mas também devido à sua elevada disponibilidade e custo relativamente reduzido (Casey, 1993; Bratby, 2006; Russel, 2006).

➤ Coagulantes com sais metálicos

A adição de sais metálicos à água, nomeadamente alumínio ou ferro, conduz à libertação de iões trivalentes, Al^{3+} e Fe^{3+} , que ao posicionarem-se em redor das partículas coloidais reduzem as forças de repulsão entre elas, proporcionando o processo de coagulação. Os iões metálicos, ao reagirem com os grupos hidroxilo presentes na água, formam precipitados insolúveis de hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Sulfato de Alumínio

O Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) é, de acordo com Casey (1993), o coagulante mais utilizado, sendo aproveitado para o tratamento de água há já vários séculos.

Este reagente é gerado a partir da digestão de minérios de bauxite juntamente com ácido sulfúrico, sendo utilizado apenas as quantidades necessárias de bauxite para se combinar com o ácido sulfúrico, de modo a que no produto final não se encontre ácido no estado livre. Após a conclusão do processo de produção, o reagente apresenta, geralmente, um teor de alumínio de 9%, equivalente a 17% de óxidos de alumínio (Al_2O_3) (Bratby, 2006). O Sulfato de Alumínio pode ser aplicado quer no estado sólido, quer no estado líquido (Eckenfelder, 1989).

Quando o Sulfato de Alumínio é utilizado em soluções com pH igual ou inferior a 5, as formas predominantes são monómeros ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$) e um dímero ($\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$). Quando a faixa de pH se encontra entre 5 e 6,5, inclusive, predominam os compostos poliméricos, por exemplo $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ e $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, resultantes do mecanismo de adsorção com neutralização de carga. Em situações em que o pH é superior a 6,5 ocorre a formação de um colóide de carga positiva ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$), capaz de promover a coagulação mútua dos colóides de carga negativa que predominam na água (Almeida, 2007).

Segundo Almeida (2007), a adição de 1 mg de Sulfato de Alumínio reage com 0,5 mg de alcalinidade natural, expressa em carbonato de cálcio (CaCO_3), 0,33 mg de óxido de cálcio (CaO), a 85%, 0,39 mg de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a 95%, e 0,54 mg de carbonato de sódio (Na_2CO_3). A adição de Sulfato de Alumínio origina ainda a formação de 0,26 mg de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

O Sulfato de Alumínio é frequentemente utilizado no tratamento de água potável e na redução das concentrações de colóides orgânicos e fósforo no tratamento terciário de águas residuais, não sendo muito utilizado no tratamento primário de águas residuais.

Sulfato Férrico

O Sulfato Férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) é comercializado sob a forma sólida ou líquida. Na forma sólida, este material apresenta uma forma granular, de coloração amarela e, normalmente, com um teor de ferro de 21%. Na forma líquida, o reagente apresenta um menor teor de ferro, estando, habitualmente, próximo dos 11,5% (Bratby, 2006).

Segundo Bratby (2006), o Sulfato Férrico é particularmente eficiente quando utilizado na remoção de cor em gamas de pH ácido, enquanto em gamas de pH alcalino este apresenta maior disponibilidade para a remoção de ferro e manganês, e para o processo de amaciamento. A insolubilidade de hidróxidos de ferro a pH elevados torna os coagulantes à base de sais de ferro mais atractivos do que os de sais de alumínio (Eckenfelder, 1989).

De acordo com Almeida (2007), 1 mg de Sulfato Férrico reage com 0,75 mg de alcalinidade natural, expressa em carbonato de cálcio (CaCO_3) e origina 0,5 mg de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

O Sulfato Férrico, ao invés do Sulfato de Alumínio, é aplicado no tratamento primário de águas residuais, visto este agente coagulante produzir flocos de maior densidade e dimensão, o que permite uma decantação mais rápida.

Cloreto Férrico

O Cloreto Férrico (FeCl_3) encontra-se disponível na forma de líquido, na forma de cristal e sob a forma de anidro. Este reagente no estado líquido e no estado cristalizado é altamente corrosivo, por conseguinte, o seu armazenamento e manuseamento devem ser realizados com precaução (Amirtharajah e O'Melia, 1990; Bratby, 2006).

Este reagente é utilizado habitualmente como agente coagulante no tratamento de águas que possuem um elevado teor em cor e acidez ou em águas que contêm gás sulfídrico.

Segundo Almeida (2007), 1 mg de Cloreto Férrico reage com 0,92 mg de alcalinidade natural, expressa em carbonato de cálcio (CaCO_3) e 0,72 mg de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), a 95%, originando a formação de 0,66 mg de hidróxido de ferro (Fe(OH)_3).

1.3.2 Floculação

Após a fase de coagulação é necessário promover a colisão entre as partículas desestabilizadas, favorecendo a sua agregação em flocos de maiores dimensões através de uma mistura lenta, designando-se esta fase por floculação. A mistura deve ser suficientemente intensa para permitir o contacto entre partículas e impedir a sedimentação dos flocos, e suficientemente moderada para não desagregar e dispersar os flocos.

A formação de flocos desencadeia-se essencialmente por dois mecanismos: floculação pericínética (movimento browniano), onde as partículas colidem devido à sua movimentação aleatória; e a floculação ortocínética (gradientes de velocidade), em que as partículas colidem devido à turbulência induzida por forças mecânicas exteriores à solução (Amirtharajah e O'Melia, 1990; Casey, 1993; Bratby, 2006; Alves, 2007).

➤ Floculação Pericínética (Movimento Browniano)

Segundo Bratby (2006), a floculação pericínética começa imediatamente após a desestabilização de partículas e termina segundos depois, uma vez que existe um tamanho limitante após o qual o movimento browniano tem pouco ou nenhum efeito sobre o floco.

Neste mecanismo, o movimento apresentado pelas partículas coloidais, que se encontram em suspensão, resulta do contínuo bombardeamento por parte de moléculas de água circundantes, sendo a força motriz deste mecanismo a energia térmica do fluido em si (Amirtharajah e O'Melia,

1990). Assim sendo, o processo de agregação depende do volume e do número de colisões por unidade de tempo (Alves, 2007).

➤ **Floculação Ortocinética (Gradientes de Velocidade)**

A turbulência gerada por forças mecânicas exteriores à água conduz a uma variação no espaço e no tempo da velocidade de escoamento da água. Através do movimento do fluido, as partículas em suspensão de maior tamanho ($> 1\mu\text{m}$) são colocadas em contacto umas com as outras (Alves, 2007).

De acordo com Camp e Stein (1943), o gradiente de velocidade, parâmetro importante na avaliação do padrão de escoamento em unidades de mistura e floculação, pode ser determinado de acordo com a Equação 1.1:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}} \quad (1.1)$$

onde, G representa o gradiente de velocidade (s^{-1}), P a potência útil (W), μ a viscosidade dinâmica da água (N.s/m^2) e V o volume do tanque de floculação (m^3).

1.3.3 Factores que Afectam o Processo de Coagulação-Floculação

➤ **Turvação**

As dimensões das partículas presentes numa água residual podem variar constantemente, estando dependentes de inúmeros factores, por exemplo, da precipitação dos sólidos ou colisões entre partículas.

Por norma, águas com níveis de turvação mais elevados necessitam de maiores dosagens de coagulantes. No entanto, constata-se que nestes casos a quantidade de coagulante necessária poderá ser menor, pois existe uma maior probabilidade de colisões entre partículas devido à sua maior concentração na água. Assim, a relação entre o grau de turvação e a dosagem óptima de coagulante não se apresenta linearmente proporcional (Trindade e Manuel, 2006).

➤ **Temperatura**

No caso de valores baixos de temperatura da água torna-se mais difícil a dispersão uniforme do coagulante, reduzindo a velocidade de quase todas as reacções. Como tal, o processo de coagulação-floculação torna-se menos eficiente, sendo necessário aplicar maiores quantidades de coagulante para contrabalançar este efeito (Amirtharajah e O'Melia, 1990; Casey, 1993; Trindade e Manuel, 2006).

De acordo com Trindade e Manuel (2006), quando a temperatura da água apresenta valores baixos provoca, igualmente, a diminuição da capacidade de sedimentação dos flocos, devido à maior densidade da água.

➤ pH

A gama de pH na qual ocorre o processo de coagulação-floculação é um dos parâmetros mais importantes a ter em conta para se atingir uma boa eficiência. O processo de coagulação-floculação deve ocorrer dentro da gama óptima de pH do agente coagulante, a fim de evitar eficiências inferiores, devido a níveis de pH inadequados. Da quebra de eficiência de coagulação resulta o elevado desperdício de reagentes e a diminuição da qualidade do efluente final (Trindade e Manuel, 2006).

Segundo Bratby (2006), em estações de tratamento torna-se por vezes necessário efectuar o ajuste do pH antes da adição do agente coagulante, de modo a obterem-se bons níveis de eficiência de coagulação. Este pode ser efectuado por adição de cal ou soda cáustica, caso se queira aumentar o pH; ou por adição de um ácido, caso o objectivo seja baixar o pH até um determinado valor (Trindade e Manuel, 2006).

➤ Natureza e Dosagem do Coagulante

A escolha do agente coagulante para um determinado processo de coagulação-floculação revela-se de extrema importância, pois é necessário que este garanta a eficiência do processo fazendo face a possíveis variações das características da água.

Os agentes químicos que mais vezes são utilizados no processo de coagulação-floculação são o Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico e o Sulfato Férrico, bem como diversos polímeros, nomeadamente catiónicos (Trindade e Manuel, 2006).

➤ Grau de Agitação e Tempo de Contacto

Os agitadores usados no processo de coagulação-floculação, normalmente mecânicos, actuam em duas etapas. Uma primeira etapa de agitação rápida, com a adição em simultâneo do agente coagulante para que a suspensão fique homogénea. A segunda etapa, caracterizada por uma agitação lenta, que promove a colisão entre partículas de forma a gerar flocos de maior dimensão que irão sedimentar (Trindade e Manuel, 2006).

Netto e Richter (2002) consideram a etapa de mistura rápida dos coagulantes na água como uma das fases mais importantes no tratamento por coagulação-floculação. Os tempos de contacto devem ser os menores possíveis, sendo o correspondente à agitação rápida geralmente muito inferior ao de agitação lenta (Trindade e Manuel, 2006).

➤ Alcalinidade

Numa água existem diferentes teores em aniões (sulfato, cloreto, fosfato), podendo alguns destes iões perturbar significativamente o processo de coagulação-floculação.

Ao aumentar, por exemplo, a concentração do anião sulfato na água, a gama de pH óptima do sal inorgânico tende a alargar geralmente para valores de pH ácidos. O acréscimo de iões cloretos na água conduz a um aumento ligeiro da gama de pH em ambas as extremidades. Relativamente ao aumento da concentração de iões fosfato, a gama de pH óptima tende a deslocar-se para valores inferiores de pH, não se registando qualquer alargamento na sua gama (Eckenfelder, 1989; Bratby, 2006).

1.4 Objectivos da presente dissertação

A presente dissertação tem como objectivo estudar o efeito da adição de diferentes teores de cinzas de biomassa (cinzas de fundo e volantes) na remoção de fosfatos presentes numa água residual sintética (água desionizada doseada com Hidrogenofosfato de Di-Sódio Dodeca-Hidratado) e numa água residual proveniente de uma indústria de produção de pasta e papel.

No caso da água residual da indústria de produção de pasta e papel pretendeu-se, igualmente, estudar o impacte que a adição de cinzas de biomassa teve nos seguintes parâmetros químicos para além do P: pH, condutividade, cor, SST, CQO, CBO₅, azoto kjeldahl, azoto amoniacal, nitratos e nitritos.

Pretendeu-se, ainda, avaliar se a adição de cinzas promove uma variação significativa do nível de ecotoxicidade na água residual sintética e na água residual da indústria de pasta e papel.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Cinzas de Biomassa

Foram utilizados dois tipos de cinzas de biomassa, volantes e de fundo, no estudo de remoção de fósforo. Estes dois tipos de cinzas de biomassa foram recolhidos em Portugal, numa central de biomassa que produz electricidade a partir da combustão de resíduos de eucalipto e de pinheiro num LFB. As cinzas de fundo foram recolhidas no fundo da câmara de combustão, enquanto que as cinzas volantes foram recolhidas nos sistemas de tratamento de gases de exaustão.

2.1.1 Caracterização Granulométrica

Numa primeira fase foi efectuado o estudo da distribuição granulométrica de ambas as cinzas. Foram consideradas nove fracções para as cinzas de fundo e seis fracções para as cinzas volantes (Quadro 2.1). No estudo da distribuição granulométrica das cinzas volantes não foram considerados peneiros de malha com dimensão superior a 2000 μm , uma vez que estas cinzas apresentavam uma dimensão inferior a esse valor.

Quadro 2.1 - Fracções consideradas na caracterização granulométrica das cinzas de biomassa.

Cinzas de Fundo	Cinzas Volantes
<ul style="list-style-type: none">• > 10000 μm• 4000 - 10000 μm• 2000 - 4000 μm• 850 - 2000 μm• 500 - 850 μm• 200 - 500 μm• 50 - 200 μm• 20 - 50 μm• < 20 μm	<ul style="list-style-type: none">• 850 - 2000 μm• 500 - 850 μm• 200 - 500 μm• 50 - 200 μm• 20 - 50 μm• < 20 μm

O processo de crivagem foi realizado através de peneiros (“Retsch”) normalizados, cujas dimensões da malha eram as seguintes: 20, 50, 200, 500, 850, 2000, 4000 e 10000 μm . A crivagem foi executada mecanicamente, por recurso a um agitador de peneiros (“Retsch”, modelo “AS-200”).

Após o processo de crivagem, cada uma das fracções foi pesada em balanças analíticas (“Mettler-Toledo”). Estas pesagens permitiram traçar as curvas de distribuição granulométrica acumulada das cinzas de fundo e volantes.

2.1.2 Ensaio de Digestão Ácida

Uma fracção de 0,25 g de cada uma das amostras de cinzas de biomassa foi submetida a um processo de digestão ácida com 9 mL de ácido nítrico, 65% (v/v), e 3 mL de ácido clorídrico, 37% (v/v). Esta digestão foi efectuada num reactor por microondas (“Milestone”, modelo “Ethos 1600”), tendo decorrido em vasos fechados e com controlo de temperatura.

A digestão de cada uma das amostras decorreu em duas etapas, com duração total de 10 minutos: na primeira fase a temperatura nos vasos atingiu $175\pm 5^{\circ}\text{C}$, nos primeiros 5,5 min, através da aplicação de uma potência de 500W; na segunda fase manteve-se a temperatura de $175\pm 5^{\circ}\text{C}$, durante 4,5min, através da aplicação de uma potência de 400W. Terminado o programa de digestão, os digeridos foram filtrados através de filtros de fibra de vidro (“Whatman”), com uma porosidade de 1,5 μm , para remoção da fracção sólida insolúvel. A fracção líquida do digerido foi transferida para recipientes de plástico de 100 mL, previamente descontaminados com ácido nítrico e água ultra-pura, tendo o volume dos recipientes sido completado com água ultra-pura. De seguida, a fracção líquida, sem qualquer tipo de conservação, foi dividida por dois recipientes de plástico de 50 mL, igualmente descontaminados. Os dois recipientes foram conservados a 4°C e na ausência de luz, sendo que um dos recipientes destinou-se à determinação dos teores de metais e o outro recipiente à determinação do teor de fósforo total.

As condições de digestão das amostras de cinzas de biomassa seguiram os requisitos técnicos da norma da USEPA Método 3051A (2007).

Para além dos ensaios de digestão realizados, foi determinado o teor de humidade de cada uma das amostras de cinzas. A determinação do teor de humidade foi efectuada pelo método gravimétrico (ISO 11465, 1993). Este procedimento envolveu a quantificação da diferença entre a massa húmida e a massa seca, após secagem em estufa, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, durante uma hora.

2.1.3 Ensaio de Lixiviação

As cinzas volantes e de fundo foram submetidas ao ensaio de lixiviação descrito na norma europeia EN 12457-2 (2002). Este ensaio é realizado num único ciclo de extracção, com uma duração de 24 horas, em fluxo descontínuo. A extracção foi efectuada com uma razão Líquido/Sólido (L/S) de 10 L/kg, com água desionizada, a uma temperatura constante de $20\pm 1^{\circ}\text{C}$. A razão L/S indica a relação entre o volume de agente de lixiviação (água desionizada) e a massa de material a lixiviar (cinzas).

As misturas das amostras com a água desionizada foram colocadas em recipientes de vidro (“Schott”), com uma capacidade de 1 L e com tampas de PTFE. Os recipientes foram

posteriormente colocados num agitador topo-topo (“Heidolph”, modelo “REAX 20”), que promoveu a agitação por um período de 24 horas, funcionando a 10 rpm.

Após a conclusão do ensaio de lixiviação procedeu-se à filtração do lixiviado. As filtrações foram efectuadas através de membranas filtrantes (“Whatman”), com uma porosidade de 0,45 µm. O lixiviado filtrado foi submetido a dois tipos de conservação distintas, em função do parâmetro a analisar, de acordo com a norma internacional ISO 5667-3 (2003) e, seguidamente caracterizados:

- Conservação de 50 mL de lixiviado em ácido nítrico, até obtenção de um valor de pH inferior a 2,0, a 4°C e na ausência de luz: amostra destinada à determinação dos teores de metais, por espectrometria de absorção atómica (“EAA Thermo-Unicam, série M”);
- Conservação de 50 mL de lixiviado em ácido nítrico e ácido clorídrico (3:1), a 4°C e na ausência de luz: amostra destinada à determinação do teor de fosfatos.

2.1.4 Caracterização Química dos Digeridos e dos Lixiviados

Após os ensaios de digestão ácida e de lixiviação, as fracções líquidas dos digeridos e dos lixiviados foram analisadas relativamente ao seu conteúdo em dezoito metais e em fósforo total. As metodologias, as normas e os principais equipamentos utilizados para a determinação destes parâmetros são os indicados no Quadro 2.2.

Quadro 2.2 - Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos e dos lixiviados das amostras, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos.

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípio do método/Equipamento
Al, Ba e Mo	APHA, <i>et al.</i> (2005)	EAA com chama, Método 3111 D	Recorreu-se à quantificação destes metais por injeção directa da solução num EAA, da marca “Thermo-Unicam”, modelo série M, utilizando uma chama alimentada por uma mistura de protóxido de azoto e acetileno.
As, Sb e Se	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Formação de hidretos e quantificação por EAA, Método 3114 B	Os metais são convertidos nos seus hidretos, pelo borohidreto de sódio, os quais são, posteriormente, aspirados para o atomizador da absorção atómica. Na quantificação destes metais, foi utilizado, um EAA da marca “Thermo-Unicam”, modelo série M, equipado com uma câmara de geração de hidretos e um atomizador de cabeça cilíndrica.
Cd, Cr (total), Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb e Zn	APHA, <i>et al.</i> (2005)	EAA com chama, Método 3111 B	Recorreu-se à quantificação destes metais por injeção directa da solução num EAA, da marca “Thermo-Unicam”, modelo série M, utilizando uma chama alimentada pela mistura de ar e de acetileno.
Ca	ISO 7980 (1986)	EAA com chama	Recorreu-se à quantificação do cálcio por injeção directa da solução num EAA, da marca “Thermo-Unicam”, modelo série M, utilizando uma chama alimentada por uma mistura de ar, protóxido de azoto e acetileno.
Hg	APHA, <i>et al.</i> (2005)	EAA sem chama, Método 3112 B	O mercúrio presente em solução é convertido a Hg (II) através de uma digestão com permanganato de potássio e peroxidissulfato de potássio, a 95°C. São efectuadas, posteriormente, as reduções do oxidante, em excesso, com cloreto de hidroxilamónio e do Hg (II), a mercúrio metálico, com cloreto de estanho (II). Por fim, o mercúrio é purgado por uma corrente de gás, à temperatura ambiente, sendo a sua quantificação efectuada por EAA sem chama. Na quantificação deste metal, foi utilizado um EAA da marca “Thermo-Unicam”, modelo série M.
Fósforo Total e Fosfatos	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Colorimetria, Método 4500 – P E	A determinação de fósforo total e fosfatos foi realizada num espectrofotómetro da marca “Shimadzu”, modelo “UV-120-11”, a um comprimento de onda de 880 nm, tendo a amostra referente à determinação de fósforo total sido digerida previamente. A adição de molibdato de amónia e tartarato de potássio e antimónio reage com os fosfatos, sendo posteriormente reduzida pelo ácido ascórbico, dando origem a um composto com coloração azul.

2.2 Águas Residuais Ensaaiadas

As cinzas de biomassa, volantes e de fundo, foram aplicadas a duas águas residuais diferentes com o objectivo de testar a remoção de fósforo.

Recorreu-se inicialmente a uma água residual sintética, produzida em laboratório e com uma concentração de fósforo conhecida. A utilização desta água residual permitiu avaliar a eficiência de remoção de fósforo pelas cinzas volantes e de fundo, na ausência de substâncias interferentes, em relação a uma única espécie química de fósforo.

Após o estudo inicial com a água residual sintética, as cinzas de biomassa foram aplicadas a uma água residual produzida numa indústria de pasta e papel. O estudo da aplicação das cinzas de biomassa a uma água residual “real” permitiu avaliar a sua eficiência de remoção de fósforo sob condições químicas reais, onde substâncias interferentes e co-concorrentes podem estar presentes, bem como avaliar a influência das cinzas noutros parâmetros considerados importantes no controlo da qualidade da água residual antes da sua descarga num meio receptor natural.

2.2.1 Água Residual Sintética

2.2.1.1 Preparação

A água residual sintética utilizada neste estudo foi preparada com Hidrogenofosfato de Di-Sódio Dodeca-Hidratado. Os ensaios foram realizados com uma concentração inicial de fósforo equivalente a 20 mg P/L, com o intuito de testar uma concentração elevada de fósforo comparativamente às concentrações presentes em águas residuais tratadas através de processos de tratamento secundários. O pH da água residual sintética (pH = 8,5) não foi ajustado antes do ensaio de coagulação-floculação.

2.2.1.2 Caracterização Química

Os parâmetros químicos analisados na água residual sintética foram o Al, Sb, Ba, Ca, Fe, fosfatos e pH. Para uma descrição mais detalhada das metodologias aplicadas na determinação dos elementos metálicos e dos fosfatos deverá ser consultado o Quadro 2.2, do presente trabalho (capítulo 2.1.4). A metodologia, norma e o equipamento utilizado para a determinação do e pH encontra-se indicado no Quadro 2.3.

Quadro 2.3 - Norma, metodologia e equipamento utilizado na determinação do pH da água residual sintética.

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípio do método/Equipamento
pH	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Potenciometria, Método 4500-H ⁺ B	Medição directa através de um eléctrodo de pH de vidro, com um eléctrodo de referência incorporado, e um eléctrodo de temperatura acoplado para a realização da compensação automática do pH para a temperatura de 25°C. Foi utilizado um eléctrodo da marca “ORION”, modelo “ROSS”.

2.2.1.3 Caracterização Ecotoxicológica

Um dos objectivos da caracterização ecotoxicológica da água residual sintética consistiu na avaliação dos níveis de ecotoxicidade, antes da adição de cinzas de biomassa que, pelas suas propriedades, poderia aumentar a ecotoxicidade da água residual. Este estudo permitiu avaliar a situação de referência relativamente ao nível de ecotoxicidade.

A água residual sintética foi avaliada, do ponto de vista ecotoxicológico, através da realização de ensaios de inibição da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* e de inibição da mobilidade do microcrustáceo *Artemia franciscana*. Ambos são ensaios de toxicidade aguda, ou seja, os organismos foram expostos à acção da água residual sintética, durante um curto período de tempo.

Os princípios de ambos os ensaios realizados são análogos, consistindo na exposição do organismo-alvo a concentrações crescentes da água residual sintética.

Apresenta-se em seguida uma breve descrição dos organismos alvo utilizados nestes ensaios e dos procedimentos laboratoriais seguidos:

➤ Ensaio ecotoxicológico recorrendo à bactéria *Vibrio fischeri*

A bactéria *V. fischeri* é um organismo de ambiente marinho que se caracteriza pela capacidade natural de emitir luz. A emissão de luz reflecte a sua relação com as características do meio em que se insere. Em condições de ausência de poluentes em concentrações significativas, este organismo emite uma determinada quantidade de luz. Pelo contrário, quando em presença de poluentes, a bactéria *V. fischeri* reduz a emissão de luz. Assim, este ensaio utiliza esta característica para avaliar a presença de substâncias tóxicas, resultando num decréscimo da emissão de luz, quando a bactéria se encontra em contacto com concentrações crescentes de substâncias tóxicas.

Os ensaios decorreram de acordo com a descrição técnica indicada pela norma internacional ISO 11348-3 (2003).

No ensaio com a bactéria luminescente recorreu-se ao sistema da marca “Microtox®”, modelo “M500”. As bactérias foram fornecidas pela empresa “Microbics Corporation”, em estado de latência, por congelação a seco. Estas foram expostas a concentrações crescentes da água residual sintética, durante um período máximo de 30 minutos. Cada concentração foi testada com dois replicados.

Sob o ponto de vista teórico, a inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* traduz-se por uma equação matemática (Eq. 2.1), que relaciona a concentração de uma dada substância, C , com a resposta deste bioindicador, quantificada em termos de emissão de luz, Γ (Microbics Corporation, 1992):

$$\Gamma_t = k.C^p \quad (2.1)$$

onde, k é um factor relacionado com a energia livre e com as alterações de volume verificadas na reacção envolvida e p representa o número de moléculas de uma dada substância, por cada local alvo.

Em termos práticos, o valor de Γ_t depende do protocolo, ou seja, do procedimento laboratorial. O “*Whole Effluent Toxicity*” (WET) foi o protocolo escolhido para a realização destes ensaios, por permitir testar concentrações de amostra até 99% e por se apresentar como uma metodologia relativamente rápida de análise para amostras cujos níveis ecotoxicológicos são desconhecidos. Neste protocolo, o valor de Γ_t representa a razão entre a intensidade de luz emitida pelas bactérias no controlo negativo (I_{tc}) e a intensidade de luz emitida pelas mesmas na solução contendo uma dada substância (I_{ta}), no tempo t , subtraído de uma unidade (Eq. 2.2). Nos ensaios realizados, o controlo negativo usado foi uma solução de NaCl a 2% (m/v).

$$\Gamma_t = \frac{I_{tc}}{I_{ta}} - 1 \quad (2.2)$$

A análise da Equação 2.2 permite, por exemplo, concluir que um valor de Γ_t igual à unidade corresponde a uma percentagem de efeito inibidor igual a 50%.

A estimativa da concentração de uma dada substância pode ser determinada a partir dos valores Γ_t , através da Equação 2.3:

$$\log(C) = b.\log(\Gamma_t) + \log(a) \quad (2.3)$$

Os valores de concentração que provocam uma redução da emissão de luz de 50%, (CE_{50-30} min), foram obtidos através da aplicação da Equação 2.3.

➤ Ensaio ecotoxicológico recorrendo ao micro-crustáceo *Artemia franciscana*

Os organismos da espécie *A. franciscana* são micro-crustáceos de ambiente marinho. Estes organismos possuem mobilidade própria, que pode ser inibida na presença de elementos tóxicos.

Face a esta característica, este ensaio tem como objectivo a determinação da concentração de uma determinada substância que induz a imobilização de 50% dos indivíduos expostos, num período de exposição de 24 horas, representada pelo parâmetro CE₅₀ (24 h).

No caso da amostra em estudo, o objectivo associado à utilização deste ensaio consistiu em determinar as concentrações da água residual sintética que provocam essa percentagem de imobilização, para o mesmo período de exposição.

Os ensaios foram realizados de acordo com a descrição técnica indicada nos *kits* fornecidos pela empresa “MicroBioTests Inc.”. Estes *kits* incluem, para além do material de suporte do ensaio, frascos com pequenos ovos (efípios) de onde eclodem os organismos, após 30 horas em incubação, em condições de luz (3000-4000 lux) e temperatura controlada (25°C), em 10 mL de água salgada sintética. No final deste período de incubação, estes organismos encontram-se em condições adequadas para serem submetidos ao ensaio ecotoxicológico.

No ensaio ecotoxicológico avaliou-se o efeito das diluições de 90%, 75% e 60% da água residual sintética sobre o organismo. Cada concentração foi testada em triplicado. Por cada uma das concentrações, utilizou-se um número de 30 indivíduos de *A. franciscana*, numa carga biológica máxima de 10 organismos por cada 1 mL de solução ensaiada. A Figura 2.1 esquematiza a estrutura suporte onde se desenvolveu o ensaio.

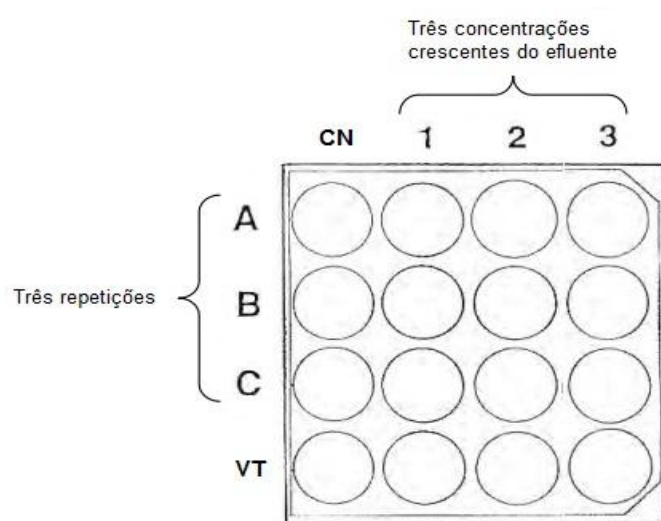


Figura 2.1 - Esquema da estrutura suporte e indicação da disposição dos vasos das diferentes concentrações e repetições, relativos ao ensaio com *A. franciscana*.

Para além das três repetições, indicados por “A”, “B” e “C”, de cada concentração, e com a capacidade individual de 1 mL, existiam um conjunto de vasos nos quais se ensaiou o controlo negativo (representados pela coluna indicada com a sigla “CN”). O controlo negativo era constituído por água salgada sintética. A linha inferior representa o Vaso de Transição (VT). Este vaso representa a zona de transição entre o recipiente no qual se incubaram os ovos e os vasos definitivos de desenvolvimento do ensaio, neste caso os três vasos relativos às repetições. As principais funções do VT são a redução da probabilidade de contaminação química e a redução do impacte da diluição da concentração nos vasos nos quais se desenvolve o ensaio.

Após adicionar os organismos aos vasos de ensaio, as estruturas suporte foram colocadas a incubar durante 24 horas, com uma temperatura controlada (25°C) e na ausência de luz. Findo o período de exposição à amostra, a avaliação da ecotoxicidade foi realizada através da contagem dos organismos que não apresentavam mobilidade. Um indivíduo foi considerado imóvel caso não apresentasse qualquer movimento interno (batimentos cardíacos) ou externo, durante 10 segundos de observação.

2.2.2 Água Residual da Indústria de Pasta e Papel

2.2.2.1 Campanha de Amostragem

Foi realizada uma campanha de amostragem, em Junho de 2011, de água residual numa ETARI de uma indústria de pasta e papel nacional. Esta foi seleccionada por se tratar de uma água residual que apresenta fósforo nas fracções dissolvidas e suspensas, devido à matéria-prima processada na indústria (eucalipto e pinho).

A amostra da água residual foi colhida no canal de saída da ETARI, ou seja, tratava-se de uma amostra de efluente tratado. A amostra foi obtida através da metodologia de colheita pontual, com o auxílio de um braço telescópico (Figura 2.2).



Figura 2.2 - Pormenor da campanha de amostragem realizada numa ETARI de uma indústria de pasta e papel.

A amostra foi colocada em 4 reservatórios de 5 litros, com um volume total de 20 L. Estes foram transportados em malas térmicas, contendo termoacumuladores, de modo a manter a temperatura das amostras a 4°C. As amostras deram entrada no laboratório do DCTB-FCT-UNL no próprio dia da campanha de amostragem, tendo-se iniciado o processo analítico no dia seguinte.

A colheita foi realizada num dia de semana de pleno funcionamento da unidade fabril, de modo a obter amostras representativas da laboração da fábrica de pasta e papel.

2.2.2.2 Caracterização Química

A caracterização química realizada à água residual de pasta e papel envolveu a determinação das concentrações de Al, Sb, Ba, Ca, Fe, fósforo total, fosfatos, pH, condutividade, cor, SST, CQO, CBO₅, azoto kjeldahl, azoto amoniacal, nitratos e nitritos.

Para determinação dos elementos metálicos e do fósforo total, uma fracção de 45 mL da água residual de pasta e papel foi submetida a um processo de digestão ácida com 4,0 mL de ácido nítrico, 65% (v/v), e 1,0 mL de ácido clorídrico, 37% (v/v). Esta digestão foi efectuada num reactor por microondas (“Milestone”, modelo “Ethos 1600”), tendo decorrido em vasos fechados e com controlo de temperatura. A digestão da amostra decorreu em duas etapas, com duração total de 20 minutos: na primeira fase a temperatura nos vasos atingiu 170±5°C, nos primeiros 10 min, através da aplicação de uma potência de 500W; na segunda fase manteve-se a temperatura de 170±5°C, durante 10 min, através da aplicação de uma potência de 500W. Terminado o programa de digestão, os digeridos foram filtrados através de filtros de fibra de vidro (“Whatman”), com uma porosidade de 1,5 µm, para remoção da fracção sólida insolúvel. A fracção líquida do digerido foi transferida para recipientes de plástico de 100 mL, previamente descontaminados com ácido nítrico e água ultra-pura, tendo o volume dos recipientes sido completado com água ultra-pura. De seguida, a fracção líquida foi dividida por dois recipientes de plástico de 50 mL, igualmente descontaminados. Os dois recipientes foram conservados a 4°C e na ausência de luz, sendo que um dos recipientes destinou-se à determinação dos teores de metais e o outro recipiente à determinação do teor de fósforo total. As condições de digestão da amostra de água residual de pasta e papel seguiram os requisitos técnicos da norma da USEPA Método 3015A (2007).

Para uma descrição mais detalhada das metodologias aplicadas na determinação dos elementos metálicos, fósforo total e fosfatos deverá ser consultado o Quadro 2.2, presente no capítulo 2.1.4.

Nos restantes parâmetros não foi necessário submeter a amostra a um processo de digestão ácida, sendo que para uma descrição detalhada das metodologias, normas e principais

equipamentos utilizados na determinação do pH deverá ser consultado o Quadro 2.2, presente no capítulo 2.1.4, e o Quadro 2.3, presente no capítulo 2.2.1.2, respectivamente. No caso da condutividade, cor, SST, CQO, CBO₅, azoto kjeldahl, azoto amoniacal, nitratos e nitritos deverá ser consultado o Quadro 2.4.

2.2.2.3 Caracterização Ecotoxicológica

O nível de ecotoxicidade da água residual de pasta e papel foi determinado através da utilização dos dois bioindicadores referidos anteriormente. Para ambos os bioindicadores foram seguidos os métodos descritos no capítulo 2.2.1.3, do presente trabalho.

Quadro 2.4 - Parâmetros físico-químicos analisados na água residual de pasta e papel, normas utilizadas, metodologias e princípios dos métodos analíticos.

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípio do método/Equipamento
Azoto amoniacal	ISO 5664 (1984)	Volumetria	Destilação da amostra em corrente de vapor, em meio alcalino, e absorção numa solução de ácido bórico. A quantificação do azoto amoniacal foi efectuada por titulação com ácido sulfúrico (0,02 N).
Azoto kjeldahl	ISO 5663 (1984)	Volumetria	A destilação da amostra, após digestão com ácido sulfúrico (98-99%), a 360°C, decorreu do mesmo modo que a do azoto amoniacal. A quantificação do azoto kjeldahl foi efectuada por titulação com ácido sulfúrico (0,02 N).
Condutividade	ISO 7888 (1985)	Electrometria	Medição directa por recurso a um eléctrodo de condutividade da marca “ORION”.
Cor	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotometria, Método 2120 C	A determinação da cor foi realizada por recurso a uma curva de calibração do padrão Pt-Co, a qual foi definida através da medição da absorvância a 450 nm, num espectrofotómetro da marca “Shimadzu”, modelo “UV-120-11”. Previamente, as amostras foram filtradas a fim de evitar possíveis interferências de partículas suspensas e coloidais. A absorvância da amostra foi determinada com o mesmo comprimento de onda, no espectrofotómetro referido anteriormente.
CBO ₅	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Respirometria, Método 5210 B	Foram utilizados respirómetros da marca “WTW”, modelo “OXITOP”, os quais permitiram determinar o consumo de oxigénio dissolvido provocado pela oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica. O consumo de oxigénio dissolvido foi determinado por variação da pressão no interior de cada respirómetro. Foram adicionadas duas “pastilhas” de NaOH para se promover a eliminação de CO ₂ produzido aquando da respiração. O ensaio realizou-se no escuro, a uma temperatura constante de 20°C, com agitação permanente.
CQO	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Volumetria, Método 5220 B	Os compostos orgânicos são oxidados por acção do dicromato de potássio (0,25 N), em meio contendo ácido sulfúrico (98-99%), a 160°C, durante 30 minutos em refluxo aberto. Procede-se, posteriormente, à quantificação do dicromato de potássio, em excesso, por titulação com sulfato ferroso amoniacal (0,25 N), na presença do indicador ferroína. As amostras foram digeridas num digestor da marca “Merck”, o qual possui um sistema de controlo da temperatura e um temporizador destinado ao controlo do tempo da digestão.
Nitratos e Nitritos	n.a.	Refractometria	Os iões N-NO ₃ e N-NO ₂ foram determinados através da utilização de tiras de teste que quando inseridas na amostra desenvolvem cor de forma proporcional à concentração dos iões. A sua medição foi efectuada em aparelhos da marca “Merck” que medem a quantidade de luz reflectida da tira e fazem a conversão para a concentração de nitratos e nitritos presentes na amostra.
SST	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Gravimetria, Método 2540 D	Filtração por membranas filtrantes (“Whatman”) com uma porosidade de 0,45 µm. Após a filtração, as membranas, que se encontravam previamente taradas, foram secas em estufa a 103±2°C, durante 1h. A variação da massa das membranas permitiu determinar o teor de SST.

n.a.: não aplicável.

2.3 Ensaio de Coagulação-Floculação

2.3.1 Condições do Ensaio

A realização de ensaios coagulação-floculação designados por Jar-test permitiram avaliar a eficiência de remoção de fósforo de águas residuais por adição de cinzas de biomassa. Os ensaios Jar-test foram realizados sob condições bem definidas de agitação e temperatura ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), não tendo ocorrido qualquer controlo de pH.

Os equipamentos de Jar-test utilizados compreendem seis unidades de teste, as quais se encontram munidas de um sistema de agitação com velocidade regulável. Para além destas características, estes equipamentos apresentavam, no painel frontal, um cronómetro e um dispositivo de iluminação dos vasos de teste que permitiam a visualização da formação dos flocos e a sua decantabilidade.

Os ensaios de coagulação-floculação, envolvendo a água residual sintética e a água residual da indústria de pasta e papel, decorreram da seguinte forma:

- Adição de 500 mL de amostra aos vasos de teste, após a qual se inicia a agitação rápida (100 rpm);
- Adição de diferentes dosagens de cinzas de fundo ou de cinzas volantes nos diferentes vasos de teste. Um minuto após a adição das cinzas reduzia-se a velocidade de agitação para 40 rpm;
- Após 15 minutos de agitação lenta a 40 rpm, a agitação mecânica era desligada, ficando a suspensão em repouso, proporcionando a decantação dos flocos formados;
- Após 30 minutos sem agitação, os sobrenadantes eram filtrados através de membranas (“Whatman”) de porosidade $0,45 \mu\text{m}$;
- Após a filtração os sobrenadantes foram conservados, conforme indicado no capítulo 2.1.3, para a determinação dos teores de metais e do teor de fosfatos.

As diferentes dosagens de cinzas volantes e de fundo aplicadas em cada ensaio de coagulação-floculação variam consoante a água residual em causa, podendo a dosagem de cinzas ser obtida a partir da Equação 2.4:

$$\text{Razão S/L} = \frac{F \cdot P}{\sum(n^\circ \text{ de moles Al, Ca e Fe})} \cdot \frac{1000}{V} \quad (2.4)$$

onde, S/L é a razão Sólido/Líquido (g/L), F é um factor adimensional superior a zero, P representa o n° de moles de fósforo presente no água residual em causa (mol), o somatório

apresenta o nº de moles de Al, Ca e Fe existentes por cada quilo de cinza (mol/kg) e V o volume de água residual à qual se aplicam as cinzas de biomassa (L).

Os factores (F) aplicados no cálculo da razão Sólido/Líquido (S/L) a utilizar nas duas águas residuais são diferentes para os dois tipos de cinza. O Quadro 2.5 apresenta os diferentes factores aplicados na água residual sintética, enquanto o Quadro 2.6 apresenta os distintos factores utilizados nos ensaios de coagulação-floculação envolvendo a água residual de pasta e papel.

Quadro 2.5 – Factores (F) aplicados no cálculo da razão S/L a utilizar nos ensaios de coagulação-floculação envolvendo a água residual sintética.

Amostra	Factor									
Cinzas Volantes	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	2	4	8	16	32
Cinzas de Fundo	0,25	0,5	1	2	4	8	16	32		

Quadro 2.6 - Factores (F) aplicados no cálculo da razão S/L a utilizar nos ensaios de coagulação-floculação envolvendo a água residual de pasta e papel.

Amostra	Factor											
Cinzas Volantes	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	2	4	8	16	32	64	128
Cinzas de Fundo	0,25	0,5	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512

Nos ensaios de coagulação-floculação com a água residual de pasta e papel foram aplicados mais dois factores em cada tipo de cinza, do que nos ensaios com a água residual sintética. Estas razões Sólido/Líquido (S/L) foram utilizadas com o intuito de atingir a taxa máxima de remoção de fósforo.

O parâmetro que fez variar a razão Sólido/Líquido (S/L) a aplicar nos ensaios de coagulação-floculação foi o número de moles de fósforo presente na água residual, ou seja, quanto maior for a concentração de fósforo na água residual maior será a razão Sólido/Líquido (S/L) a aplicar no ensaio de coagulação-floculação.

2.3.2 Caracterização Química

Os sobrenadantes resultantes dos ensaios de coagulação-floculação envolvendo a água residual sintética e a água residual de pasta e papel, foram submetidos à determinação da concentração dos seguintes parâmetros químicos: Al, Sb, Ba, Ca, Fe, fosfatos e pH. Para uma descrição mais detalhada das metodologias aplicadas na determinação dos elementos metálicos e dos fosfatos deverá ser consultado o Quadro 2.2, do presente trabalho (capítulo 2.1.4). No caso do pH deverá ser consultado o Quadro 2.3, do presente trabalho (capítulo 2.2.1.2).

De forma a estudar o impacto da adição de cinzas de biomassa à água residual de pasta e papel, os sobrenadantes que apresentaram a maior remoção de fósforo, tanto nas cinzas volantes como

nas cinzas de fundo, foram submetidos à determinação dos seguintes parâmetros químicos, para além dos já referidos: fósforo total, condutividade, cor, SST, CQO, CBO₅, azoto kjeldahl, azoto amoniacal, nitratos e nitritos. Para uma descrição mais detalhada das metodologias aplicadas deverá ser consultado o Quadro 2.2 do capítulo 2.1.4, e o Quadro 2.4 do capítulo 2.2.1.2. De realçar, que a determinação dos teores de metais e de fósforo total, nos sobrenadantes que apresentaram a maior remoção de fósforo, foi precedida de uma digestão ácida análoga à referida no capítulo 2.2.2.2, do presente trabalho.

2.3.3 Caracterização Ecotoxicológica

O nível de ecotoxicidade dos sobrenadantes resultantes dos ensaios de coagulação-floculação foi determinado por recurso aos dois bioindicadores indicados anteriormente no capítulo 2.2.1.3.

Para a realização da caracterização ecotoxicológica dos sobrenadantes optou-se por limitar o estudo a uma parte dos sobrenadantes que foram produzidos. No caso da água residual sintética apenas foram estudados os sobrenadantes, produzidos pela adição dos dois tipos de cinzas, em que se verificou a menor taxa, a taxa intermédia e a maior taxa de remoção de fósforo. Relativamente à água residual da indústria de pasta e papel, apenas se avaliou o impacto da adição de cinzas de biomassa nos sobrenadantes que apresentaram a maior taxa de remoção de fósforo.

O pH das amostras de sobrenadantes utilizadas na caracterização ecotoxicológica foi ajustado para um valor próximo daquele que habitualmente se verifica em meios estuarinos ($\text{pH} = 8 \pm 0,3$) e que está compreendido no intervalo óptimo para o desenvolvimento das duas espécies estudadas neste trabalho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinzas de Biomassa

3.1.1 Caracterização Granulométrica

Na Figura 3.1 apresenta-se a distribuição granulométrica acumulada das cinzas de fundo e volantes. Esta foi obtida com base nos resultados obtidos na crivagem realizada com peneiros possuindo malhas de dimensões iguais a 20, 50, 200, 500, 850, 2000, 4000 e 10000 μm .

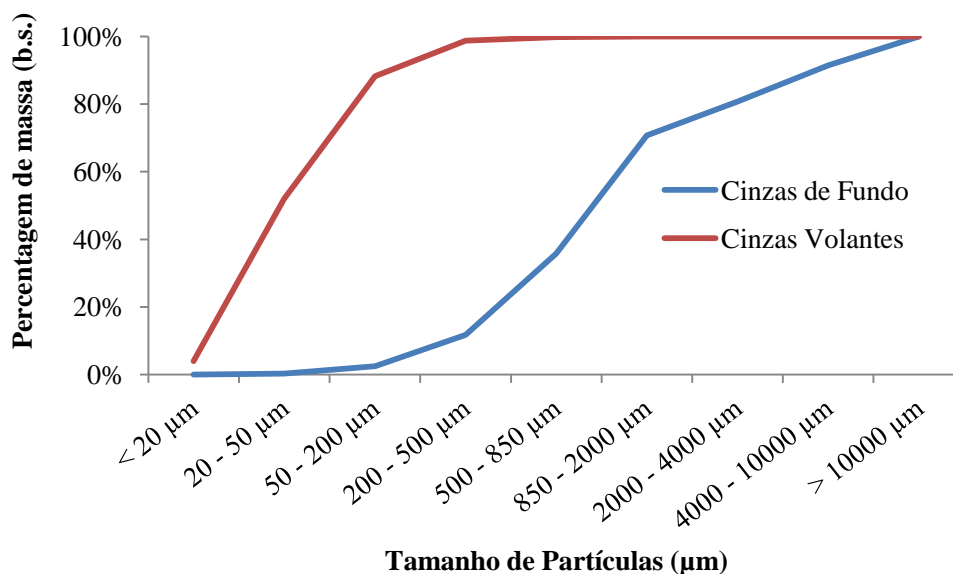


Figura 3.1 - Distribuição das cinzas de fundo e volantes por diferentes classes granulométricas (% m/m b.s.).

A Figura 3.1 demonstra que a amostra de cinzas volantes apresentava maioritariamente partículas com dimensões entre 20 μm e 200 μm (84,3% m/m b.s.), enquanto a amostra de cinzas de fundo possuía maioritariamente partículas com dimensões entre 200 μm e 4000 μm (78,3% m/m b.s.).

Nas cinzas volantes, a fracção mais representativa da amostra foi a classe granulométrica 20-50 μm (48,0% m/m b.s.), seguida da fracção com partículas entre 50-200 μm (36,3% m/m b.s.). Partículas com dimensão superior a 500 μm representavam apenas 1,1% (m/m b.s.) da massa da amostra de cinzas volantes analisada.

A amostra de cinzas de fundo caracterizou-se por apresentar partículas com uma dimensão superior à dimensão das partículas das cinzas volantes, sendo a fracção com maior expressão a classe granulométrica 850-2000 μm (34,9% m/m b.s.) seguida pelas partículas da classe correspondente a 500-850 μm (24,1% m/m b.s.). Cada uma das restantes classes granulométricas representadas registou percentagens inferiores a 10% (m/m b.s.).

Através dos resultados obtidos na caracterização granulométrica verificou-se que as cinzas volantes eram maioritariamente constituídas por partículas finas (material em pó), enquanto as cinzas de fundo eram na sua maioria constituídas por partículas grosseiras (material granular). Os resultados obtidos nas cinzas volantes estão de acordo com os estudos desenvolvidos por Lu *et al.* (2009), Dahl *et al.* (2010) e Singh *et al.* (2011), nos quais verificaram que a maior parte das partículas que constituem este tipo de cinzas de biomassa são inferiores a 200 µm. Lu *et al.* (2009), verificou ainda que as partículas que constituem as cinzas de fundo possuem maioritariamente dimensão superior a 200 µm.

3.1.2 Caracterização Química dos Digeridos

Os resultados obtidos na caracterização química dos digeridos das cinzas de biomassa (volantes e de fundo) são apresentados no Quadro 3.1. Os ensaios de digestão e as determinações analíticas efectuadas nos digeridos foram realizados de acordo com a metodologia anteriormente indicada no capítulo 2.1.2.

Neste quadro, encontram-se ainda registados os desvios padrão e os coeficientes de variação de cada parâmetro químico. Os coeficientes de variação (cv) correspondem à percentagem de variação dos desvios padrão (σ) relativamente à média (\bar{X}) dos dados obtidos para cada um dos parâmetros. Estes coeficientes foram calculados através da seguinte expressão:

$$cv = \frac{\sigma}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Do conjunto de metais analisados é possível verificar, através do Quadro 3.1, que os metais alcalinos e alcalinos-terrosos foram os elementos com maior expressão, tanto na amostra de cinzas volantes como na amostra de cinzas de fundo. À semelhança destes dois grupos de metais, o Fe, pertencente aos metais de transição, o Al, pertencente aos metais de pós-transição, e o P, pertencente aos não-metais, apresentaram igualmente elevadas concentrações nos dois tipos de cinzas. Comparando as cinzas volantes e as de fundo, os elementos metálicos analisados registaram maiores concentrações nas cinzas volantes do que nas cinzas de fundo, à excepção do Ca e do Se que apresentaram concentrações superiores nas cinzas de fundo.

Dos metais analisados, o Ca foi o que registou maior concentração em ambas as cinzas, apresentando, nas cinzas volantes, uma concentração de 258577 mg/kg (b.s.) e, nas cinzas de fundo, uma concentração de 260854 mg/kg (b.s.), sendo seguido pelo Al, Mg, K, Fe, Na e P. O Na e o P apresentaram elevadas concentrações, em especial, nas cinzas volantes. Dos restantes elementos analisados, o Ba, Zn, Cr, Cu, As, Sb e Se apresentaram concentrações reduzidas, tanto nas cinzas volantes como nas cinzas de fundo, sendo que o Cr e o Cu, nas cinzas de fundo, registaram concentrações abaixo dos Limites de Quantificação (LQ). Por fim, o Mo, Ni, Cd, Hg

e Pb apresentaram concentrações inferiores ao LQ, quer nas cinzas volantes, quer nas cinzas de fundo.

Quadro 3.1 - Caracterização química dos digeridos das cinzas de biomassa (volantes e de fundo).

Elemento	Cinzas Volantes			Cinzas de Fundo		
	Média	σ	cv (%)	Média	σ	cv (%)
<i>Metais alcalinos</i>						
K (mg/kg b.s.)	17529	1372	7,8	3419	119	3,5
Na (mg/kg b.s.)	1953	269	13,8	283	14,7	5,2
<i>Metais alcalinos-terrosos</i>						
Ca (mg/kg b.s.)	258639	33587	13,0	260870	35831	13,7
Mg (mg/kg b.s.)	22317	2128	9,5	4627	432	9,3
Ba (mg/kg b.s.)	336	33,4	9,9	102	4,9	4,8
<i>Metais de transição</i>						
Fe (mg/kg b.s.)	13531	228	1,7	2328	679	29,2
Zn (mg/kg b.s.)	142	3	1,9	30,3	2,4	7,9
Cr (mg/kg b.s.)	48,6	3,7	7,6	<19,6	n.a.	n.a.
Cu (mg/kg b.s.)	33,1	2,3	7	<16,1	n.a.	n.a.
Mo (mg/kg b.s.)	<41,1	n.a.	n.a.	<38,4	n.a.	n.a.
Ni (mg/kg b.s.)	<26,4	n.a.	n.a.	<24,7	n.a.	n.a.
Cd (mg/kg b.s.)	<13,4	n.a.	n.a.	<12,6	n.a.	n.a.
Hg (μ g/kg b.s.)	<503	n.a.	n.a.	<470	n.a.	n.a.
<i>Metais de pós-transição</i>						
Al (mg/kg b.s.)	24278	1057	4,4	2892	758	26,2
Pb (mg/kg b.s.)	<41,9	n.a.	n.a.	<33,5	n.a.	n.a.
<i>Semi-metais</i>						
As (μ g/kg b.s.)	6273	316	5	798	18	2,3
Sb (mg/kg b.s.)	1,8	0,064	3,6	0,75	0,36	48,3
<i>Não-metais</i>						
P (mg/kg b.s.)	1554	182	11,7	516	14,1	2,7
Se (μ g/kg b.s.)	1612	154	9,5	3101	41	1,3

n.a.: não aplicável

Os trabalhos desenvolvidos por Dahl *et al.* (2010) e Singh *et al.* (2011) revelaram, para alguns metais, valores relativamente semelhantes aos obtidos neste estudo. Dahl *et al.* (2010) obtiveram, nos estudos que realizaram com cinzas volantes, valores semelhantes de concentração de Na (1600 mg/kg b.s.), Cu (20 mg/kg b.s.), Zn (150 mg/kg b.s.), Hg (600 μ m/kg b.s.), Pb (47 mg/kg b.s.) e de P (2400 mg/kg b.s.). Enquanto, nos estudos com cinzas de fundo, obtiveram valores semelhantes de concentração de Na (430 mg/kg b.s.), Mg (2300 mg/kg b.s.), Ni (20 mg/kg b.s.) e de P (410 mg/kg b.s.). Relativamente ao trabalho desenvolvido por Singh *et al.* (2011), foram obtidos concentrações semelhantes de diversos elementos presentes nas cinzas

volantes, por exemplo de Ba (376 mg/kg b.s.), Ni (35 mg/kg b.s.), Cr (61 mg/kg b.s.), Zn (161 mg/kg b.s.) e de Pb (26 mg/kg b.s.).

A determinação dos teores de humidade das cinzas volantes e de fundo (valores não apresentados) demonstraram que ambas apresentavam teores de água semelhantes, embora estes tenham sido muito reduzidos (<1% b.h.).

3.1.3 Caracterização Química dos Lixiviados

No Quadro 3.2 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização química dos lixiviados das cinzas volantes e de fundo. Os valores indicados representam a fracção lixiviável, ou fracção disponível, de cada um dos parâmetros, nas condições de extracção utilizadas para a realização do ensaio de lixiviação.

Quadro 3.2 - Caracterização química dos lixiviados das cinzas de biomassa (volantes e de fundo).

Elemento	Cinzas Volantes			Cinzas de Fundo		
	Média	σ	cv (%)	Média	σ	cv (%)
<i>Metais alcalinos</i>						
K (mg/kg b.s.)	1132	26,2	2,3	104	7,8	7,4
Na (mg/kg b.s.)	338	13,4	4	13,7	2,5	18,1
<i>Metais alcalinos-terrosos</i>						
Ca (mg/kg b.s.)	15440	315	2,0	11414	3515	30,8
Ba (mg/kg b.s.)	50,3	1,7	3,4	4,7	0,45	9,7
Mg (mg/kg b.s.)	0,18	0,021	12,1	0,50	0,047	9,6
<i>Metais de transição</i>						
Cu (mg/kg b.s.)	0,99	0,008	0,84	<0,41	n.a.	n.a.
Mo (mg/kg b.s.)	<0,98	n.a.	n.a.	1,98	0,15	7,6
Ni (mg/kg b.s.)	<0,63	n.a.	n.a.	<0,63	n.a.	n.a.
Fe (mg/kg b.s.)	<0,60	n.a.	n.a.	<0,60	n.a.	n.a.
Cr (mg/kg b.s.)	<0,50	n.a.	n.a.	<0,50	n.a.	n.a.
Cd (mg/kg b.s.)	<0,32	n.a.	n.a.	<0,32	n.a.	n.a.
Zn (mg/kg b.s.)	<0,13	n.a.	n.a.	<0,13	n.a.	n.a.
Hg (μ g/kg b.s.)	<12,0	n.a.	n.a.	<12,0	n.a.	n.a.
<i>Metais de pós-transição</i>						
Al (mg/kg b.s.)	3,4	0,004	0,1	3,4	0,0002	0,01
Pb (mg/kg b.s.)	<1,0	n.a.	n.a.	<1,0	n.a.	n.a.
<i>Semi-metais</i>						
As (μ g/kg b.s.)	8,9	0,4	4,8	<3,2	n.a.	n.a.
Sb (mg/kg b.s.)	0,0044	0,0009	20,3	0,0065	0,0005	7,7
<i>Não-metais</i>						
P (mg/kg b.s.)	1,0	0,2	19,6	1,9	0,48	25,5
Se (μ g/kg b.s.)	<9,1	n.a.	n.a.	<9,1	n.a.	n.a.

n.a.: não aplicável

Através do Quadro 3.2 é possível verificar que o K e Na, pertencentes ao grupo dos metais alcalinos, e o Ca e o Ba, pertencente ao grupo dos metais alcalinos-terrosos, foram os que apresentaram maior concentração nos lixiviados de ambas as cinzas. As concentrações destes elementos foram mais elevadas nos lixiviados das cinzas volantes do que nos lixiviados das cinzas de fundo.

À semelhança dos resultados obtidos nos digeridos, o Ca foi o elemento com a concentração mais elevada nos lixiviados de ambas as cinzas, apresentando nas cinzas volantes uma concentração de 15440 mg/kg (b.s.) e nas cinzas de fundo uma concentração de 11414 mg/kg (b.s.), tendo sido seguido pelos elementos K, Na e Ba. O Mg, Cu, Mo, Al, As, Sb e P apresentaram concentrações reduzidas nos lixiviados das cinzas volantes e das cinzas de fundo, sendo que o Cu e o As registaram, nas cinzas de fundo, concentrações inferiores aos LQ, enquanto o Mo registou concentrações abaixo do LQ, nas cinzas volantes.

Os restantes elementos analisados, como o Ni, Fe, Cr, Cd, Zn, Hg, Pb e Se apresentaram concentrações inferiores aos LQ, quer nas cinzas volantes quer nas cinzas de fundo. Não foi possível determinar concentrações mensuráveis de Fe, Cr, Zn e Se nos lixiviados, apesar de estes terem sido detectados em concentrações consideráveis nos digeridos de ambas as cinzas. Pode então concluir-se que estes elementos apresentaram uma fraca mobilidade em água, a partir das cinzas.

O Quadro 3.3 apresenta os valores das percentagens de solubilização dos elementos que foram analisados aquando da caracterização química dos digeridos e lixiviados das cinzas de biomassa.

Os resultados apresentados no Quadro 3.3 indicam que, nas condições em que o ensaio de lixiviação decorreu, o Na, Ba, K, Ca e o Cu foram os elementos que apresentaram as percentagens de solubilização mais elevadas em ambas as cinzas, à excepção do Cu que apenas solubilizou nas cinzas volantes. Comparando os dois tipos de cinzas analisadas, estes elementos registaram maiores percentagens de solubilização nas cinzas volantes do que nas cinzas de fundo. Os restantes metais apresentaram, em ambas as cinzas, taxas de solubilidade inferiores a 1%. De realçar que, à semelhança do Cu, apenas o As apresentou mobilidade a partir das cinzas volantes, não tendo sido detectado nos lixiviados das cinzas de fundo.

Quadro 3.3 - Fracções solúveis dos elementos metálicos determinados na caracterização química dos digeridos das cinzas de biomassa e na caracterização química dos seus lixiviados.

Elemento	Cinzas Volantes	Cinzas de Fundo
<i>Metais alcalinos</i>		
Na	17,3%	4,90%
K	6,50%	3,10%
<i>Metais alcalinos-terrosos</i>		
Ba	15,00%	4,60%
Ca	6,00%	4,40%
Mg	0,001%	0,01%
<i>Metais de transição</i>		
Fe	<0,004%	<0,03%
Zn	<0,09%	<0,43%
Cr	<1,03%	n.a.
Cu	3,00%	n.a.
Mo	n.a.	>5,20%
<i>Metais de pós-transição</i>		
Al	0,01%	0,12%
<i>Semi-metais</i>		
Sb	0,25%	0,88%
As	0,14%	<0,40%
<i>Não-metais</i>		
P	0,07%	0,37%
Se	<0,57%	<0,29%

n.a.: não aplicável.

3.2 Água Residual Sintética

3.2.1 Ensaio de Coagulação-Floculação

No Quadro 3.4 encontram-se as razões S/L (g/L), calculadas a partir da Equação 2.4 (capítulo 2.3.1), que foram utilizadas no ensaio com a água residual sintética, contendo 20 mg P/L.

Quadro 3.4 - Razões S/L utilizadas nos ensaios envolvendo a água residual sintética para remoção de fósforo.

Amostra	Razão S/L (g/L)									
Cinzas Volantes	0,084	0,17	0,33	0,67	1,34	3,35	6,69	13,38	26,76	53,53
Cinzas de Fundo	0,57	1,13	2,26	4,52	9,05	18,10	36,20	72,39		

A Figura 3.2 apresenta as eficiências de remoção de fósforo da água residual sintética, obtidas durante o ensaio de coagulação-floculação, em função do aumento da razão S/L das cinzas de fundo e das cinzas volantes adicionadas à água residual sintética (Quadro 3.4).

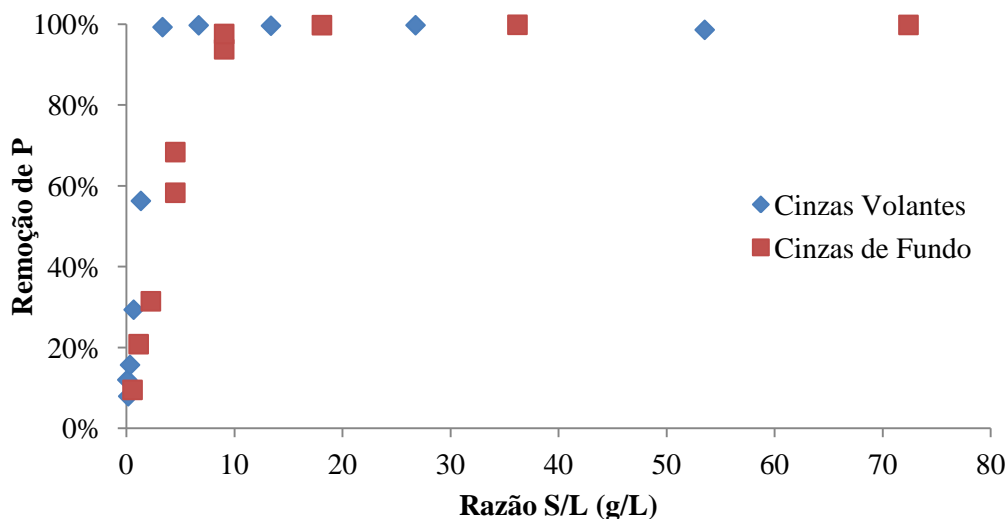


Figura 3.2 - Eficiências de remoção de fósforo da água residual sintética em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.

Os dois tipos de cinzas de biomassa apresentaram comportamentos semelhantes no decorrer do ensaio, tendo a eficiência de remoção de fósforo aumentado rapidamente com o aumento da razão S/L até cerca de 3,35 g/L, para as cinzas volantes, e de cerca de 9,05 g/L, para as cinzas de fundo. A partir destes valores de razão S/L, não foi observada nenhuma variação da remoção de fósforo com o aumento da razão S/L, tendo essa remoção mantido valores elevados e muito próximos de 100%.

A adição de cinzas volantes, à água residual sintética, com uma razão S/L de 3,35 g/L permitiu obter uma eficiência de remoção de fósforo de 99,3%, enquanto a adição de cinzas de fundo com uma razão S/L de 9,05 g/L permitiu atingir uma eficiência de remoção de fósforo de 97,6%.

Na Figura 3.3 apresenta-se o ajustamento de duas rectas às zonas de remoção mais intensas, compreendidas entre 0,17 g/L e 3,35 g/L, para as cinzas volantes, e 0,57 g/L e 9,05 g/L, para as cinzas de fundo. O eixo das ordenadas (yy) foi transformado em mg P removido por litro de água residual sintética. A Figura 3.3 mostra claramente que a remoção de fósforo da água residual sintética, por acção das cinzas de fundo e volantes, evoluiu linearmente em função do aumento da razão S/L.

Os dados apresentados na Figura 3.3 permitem verificar que para remover 1 mg de fósforo é necessário adicionar uma massa de cinzas de fundo 2,8 vezes superior à massa de cinzas volantes. Assim, para remover 1 mg de fósforo da água residual sintética, contendo 20 mg P/L, foi necessário adicionar 0,16 g/L de cinzas volantes, enquanto para remover a mesma quantidade de P com cinzas de fundo foi necessário adicionar 0,44 g/L.

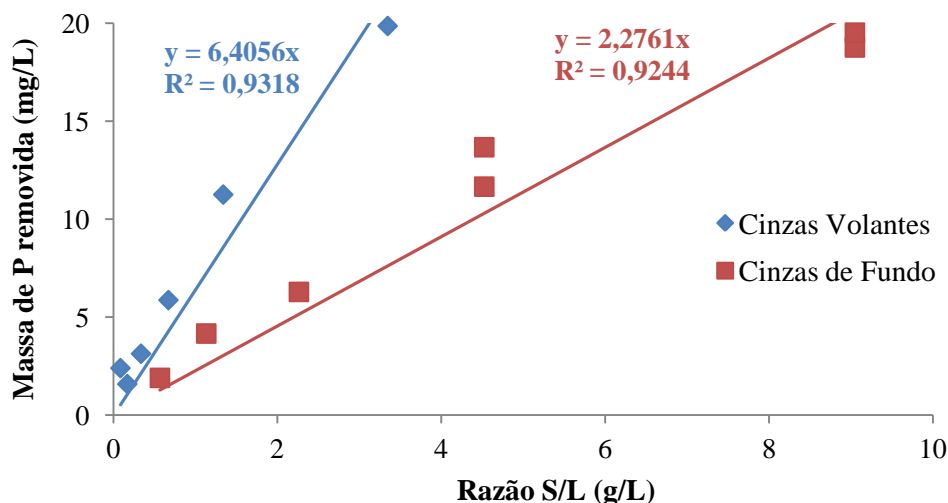


Figura 3.3 - Linhas de tendência da remoção de fósforo da água residual sintética em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.

As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam as concentrações de Sb, Ba, Fe, Al e Ca presentes nos sobrenadantes resultantes dos ensaios de remoção de fósforo com as cinzas volantes e de fundo, respectivamente.

As concentrações de Sb ($\leq 0,0003$ mg/L), Fe ($\leq 0,06$ mg/L) e Ba ($\leq 0,16$ mg/L) foram inferiores ao LQ em todos os sobrenadantes, excepto para o Ba, no sobrenadante em que foi aplicada a razão S/L mais elevada de cinzas volantes (53,53 g/L), onde foi determinada uma concentração de 1,19 mg Ba/L. Relativamente ao Ca, a sua concentração nas águas residuais tratadas aumentou com o acréscimo de dosagem de ambas as cinzas. A concentração máxima de Ca presente nos sobrenadantes, após o tratamento com cinzas volantes, foi de 157 mg/L e após o tratamento com cinzas de fundo foi de 109 mg/L. Quanto ao Al, a sua concentração nos sobrenadantes tendeu, igualmente, a aumentar com a adição de maiores dosagens de cinzas de biomassa. A concentração máxima de Al obtida após o tratamento com cinzas volantes foi de 6,97 mg/L e com as cinzas de fundo foi de 2,34 mg/L.

Os sobrenadantes relativos às razões S/L de 3,35 g/L de cinzas volantes e de 9,05 g/L de cinzas de fundo que permitiram atingir eficiências de remoção de fósforo de 99,3% e de 97,6% respectivamente, apresentaram concentrações de Sb, Fe e Ba inferiores aos LQ. As concentrações de Al e Ca no sobrenadante produzido pela adição de cinzas volantes foram de 2,64 mg/L e 5,11 mg/L, respectivamente. No sobrenadante produzido pelas cinzas de fundo, a concentração de Al foi de 0,40 mg/L e a de Ca foi de 2,54 mg/L. Nestes sobrenadantes, as concentrações de Al e Ca foram consideravelmente inferiores às concentrações máximas obtidas, especialmente no caso do Ca.

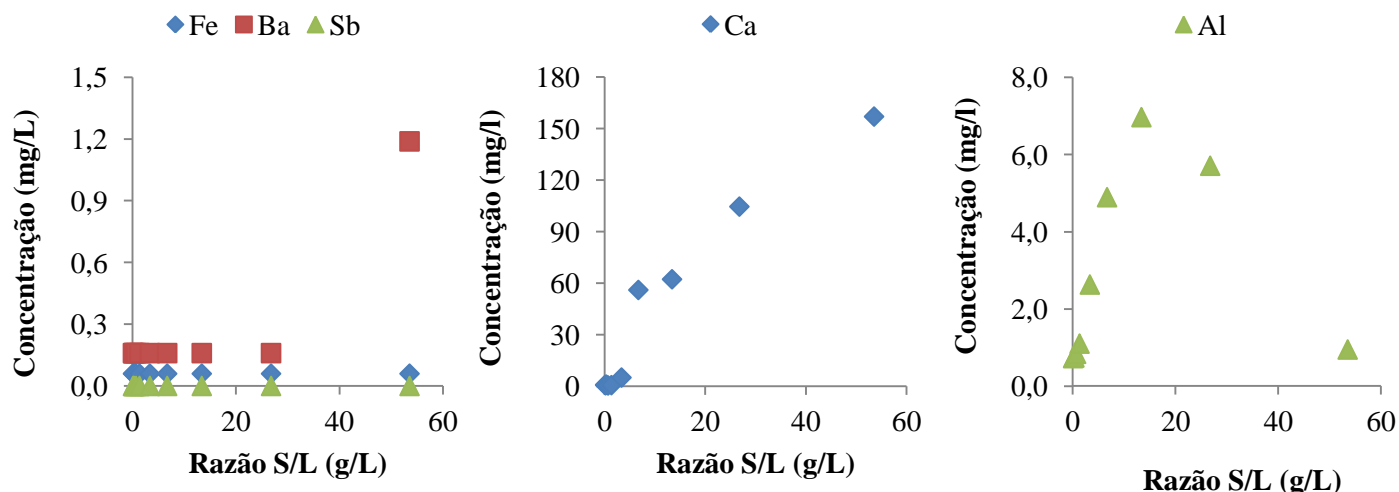


Figura 3.4 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual sintética, em função da razão S/L de cinzas volantes.

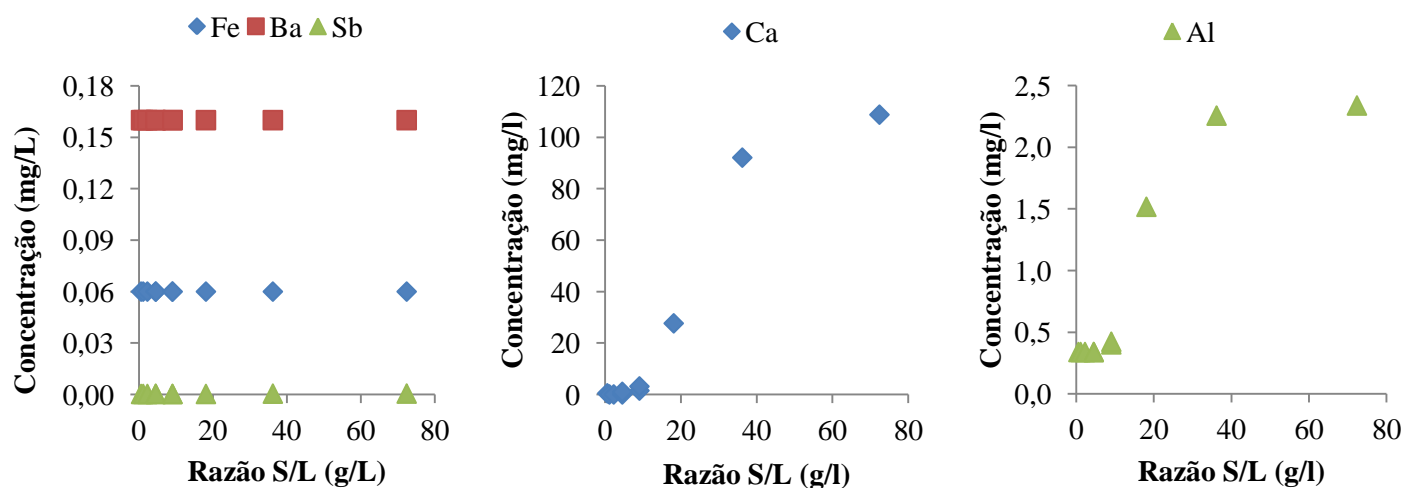


Figura 3.5 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual sintética, em função da razão S/L de cinzas de fundo.

A Figura 3.6 apresenta a variação de pH nas águas residuais tratadas após o ensaio de coagulação-floculação em função do aumento da razão S/L de cinzas volantes e de fundo. A água residual sintética apresentou um valor de pH inicial de 8,5. A adição de cinzas de biomassa à água residual sintética conduziu ao aumento do pH da água residual tratada, tendo sido obtido, com a dosagem máxima de cinzas volantes e de fundo, valores de pH de 13,19 e 12,88, respectivamente.

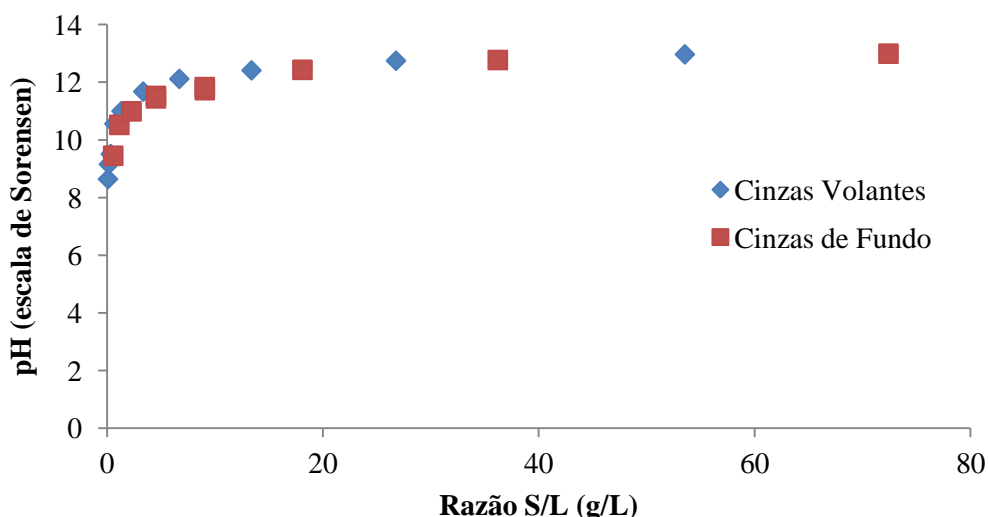


Figura 3.6 - Variação de pH nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual sintética, em função da razão S/L de cinzas volantes e de fundo.

O sobrenadante referente à dosagem de 3,35 g/L de cinzas volantes, que permitiu atingir uma eficiência de remoção de fósforo de 99,3%, apresentou um pH de 11,68, enquanto o sobrenadante relativo à dosagem de 9,05 g/L de cinzas de fundo, que permitiu atingir uma eficiência de remoção de 97,6%, apresentou um pH de 11,73. Apesar da razão S/L de cinzas de fundo aplicada ser superior à de cinzas volantes, a diferença no pH dos sobrenadantes foi reduzida.

As cinzas resultantes de processos de combustão com excesso de ar, como é o caso da combustão da biomassa em leitos fluidizados borbulhantes, conduz à formação de cinzas de fundo e volantes com elevados teores de óxidos. Quando colocadas em meio aquoso, tal como acontece no ensaio de lixiviação que foi realizado neste trabalho, estes óxidos dão origem a hidróxidos que se solubilizam no meio líquido, dando origem ao aumento do pH do meio aquoso. Esta situação sugere a necessidade de se efectuar a correcção do pH dos efluentes que sejam submetidos a um processo de tratamento com cinzas de biomassa, semelhante ao que foi realizado na presente dissertação, antes da sua descarga num meio receptor.

3.2.2 Caracterização Ecotoxicológica

Os resultados da caracterização ecotoxicológica, recorrendo aos bio-indicadores *V. fischeri* e *A. franciscana*, dos sobrenadantes seleccionados a partir dos resultados obtidos no ensaio de remoção de fósforo, encontram-se no Quadro 3.5.

Quadro 3.5 - Caracterização ecotoxicológica da água residual sintética e dos sobrenadantes seleccionados resultantes do ensaio de remoção de fósforo.

Sobrenadantes resultantes da adição de:	<i>V. fischeri</i>	<i>A. franciscana</i>
	CE ₅₀ -30 min	CE ₅₀ -24 h
Cinzas Volantes – 0,084 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Cinzas Volantes – 1,34 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Cinzas Volantes – 53,5 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Cinzas de Fundo – 0,57 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Cinzas de Fundo – 4,52 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Cinzas de Fundo – 72,4 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Água Residual Sintética (Controlo)	≥ 99%	≥ 90%

O sobrenadante da água residual sintética, sem qualquer adição de cinzas de biomassa (controlo), apresentou, no ensaio com a bactéria *V. fischeri*, uma CE₅₀ (30 min) superior a 99% e, no ensaio com o micro-crustáceo *A. franciscana*, uma CE₅₀ (24 h) superior a 90%. Estes resultados indicam que a água residual sintética não apresentava ecotoxicidade para os bio-indicadores testados.

Os três sobrenadantes resultantes da adição de cinzas volantes apresentaram uma CE₅₀ (30 min) superior a 99%, relativamente ao bio-indicador *V. fischeri*, enquanto relativamente ao bio-indicador *A. franciscana* estes sobrenadantes apresentaram uma CE₅₀ (24 h) superior a 90%. Similarmente, os três sobrenadantes resultantes do ensaio com as cinzas de fundo apresentaram uma CE₅₀ (30 min) superior a 99%, no ensaio com *V. fischeri*, e uma CE₅₀ (24 h) superior a 90%, no ensaio com *A. franciscana*.

Os resultados obtidos nos ensaios ecotoxicológicos com os dois bio-indicadores permitem concluir que a adição de cinzas volantes e de fundo não causou ecotoxicidade aos sobrenadantes da água residual sintética tratada com ambas as cinzas de biomassa.

3.3 Água Residual da Indústria de Pasta e Papel

3.3.1 Caracterização da Amostra Bruta

Os resultados da caracterização química da água residual proveniente da indústria de pasta e papel encontram-se no Quadro 3.6.

A amostra analisada apresentou um pH entre 6,0 e 9,0, intervalo em que geralmente se encontra o pH de uma água residual tratada antes de ser descarregada. A concentração dos compostos azotados, nitratos, nitritos e dos elementos químicos Al, Sb, Ba e Fe encontravam-se abaixo dos respectivos LQ. De entre os metais analisados, o Ca foi o único cuja concentração se encontrava acima do LQ (36,6 mg/L). As concentrações de SST, CBO₅, CQO, cor e condutividade presentes na amostra de água residual bruta encontram-se de acordo com diversos estudos,

indicados abaixo. O fósforo total, maioritariamente constituído por fosfatos, presente na água residual tratada, apresentou uma concentração reduzida.

Quadro 3.6 - Caracterização da amostra bruta de água residual de pasta e papel.

Parâmetro e Unidade	Amostra bruta de água residual de pasta e papel
pH (escala Sorensen)	7,79
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5050
Cor (unidades Hazen)	1591
SST (mg/L)	39,2
CQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	413
CBO ₅ com inibidor de nitrificação ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	11
Azoto kjeldhal ($\text{mg N}/\text{L}$)	<7
Azoto amoniacal ($\text{mg NH}_4/\text{L}$)	<0,04
Nitratos ($\text{mg NO}_3/\text{L}$)	<3
Nitritos ($\text{mg NO}_2/\text{L}$)	<0,5
Fósforo total ($\text{mg P}/\text{L}$)	3,22
Fosfatos ($\text{mg P}/\text{L}$)	3,18
Al (mg/L)	<0,34
Sb (mg/L)	<0,0003
Ba (mg/L)	<0,16
Ca (mg/L)	36,6
Fe (mg/L)	<0,06

Os trabalhos desenvolvidos por Pokhrel e Viraraghavan (2004), El-Bestawy *et al.* (2008), Devi *et al.* (2011), Diniz *et al.* (2011) e Ugurlu e Karaoglu (2011) revelaram, em alguns parâmetros, valores relativamente semelhantes aos obtidos neste estudo. Pokhrel e Viraraghavan (2004) obtiveram, nos estudos que realizaram, valores semelhantes de SST (34 mg/L), CBO₅ (23 mg/L) e de cor (4668 unidades Hazen). No trabalho desenvolvido por Devi *et al.* (2011) obtiveram-se resultados semelhantes de SST (27,5 mg/L), CBO₅ (27,5 mg/L) e CQO (316,2 mg/L). Relativamente aos trabalhos desenvolvidos por El-Bestawy *et al.* (2008) e Diniz *et al.* (2011), foram obtidos valores semelhantes de CQO (552 mg/L e 392 mg/L , respectivamente), enquanto nos estudos desenvolvidos por Ugurlu e Karaoglu (2011) foram obtidos valores semelhantes de CBO₅ (25,5 mg/L) e de CQO (426 mg/L).

A concentração de alguns parâmetros encontra-se, igualmente, de acordo com os dados presentes no estudo efectuado a nível europeu pela Industrial Liquid Effluent Network (2006) ao sector da indústria papeleira. No caso do sector da indústria papeleira, este estudo forneceu uma perspectiva geral sobre os processos de produção existentes, as características dos efluentes gerados e as técnicas de tratamento que se encontram disponíveis, tendo este estudo indicado

valores semelhantes de SST (36 mg/L), CBO₅ (23 mg/L) e CQO (384 mg/L) aos que foram determinados no efluente da indústria de pasta e papel, na presente dissertação.

3.3.2 Ensaio de Coagulação-Floculação

As razões S/L (g/L) utilizadas no ensaio com a água residual de pasta e papel, e que foram calculadas a partir da Equação 2.4 (capítulo 2.3.1), são apresentadas no Quadro 3.7.

Quadro 3.7 - Razões S/L utilizadas nos ensaios envolvendo a água residual de pasta e papel.

Amostra	Razão S/L (g/L)												
Cinzas Volantes	0,013	0,027	0,054	0,11	0,22	0,54	1,08	2,15	4,31	8,61	17,23	34,45	
Cinzas de Fundo	0,091		0,18	0,36	0,73	1,46	2,91	5,82	11,65	23,29	46,59		

A Figura 3.7 apresenta as eficiências de remoção de fósforo da água residual de pasta e papel, obtidas durante o ensaio de coagulação-floculação, em função do aumento da razão S/L de cinzas de fundo e volantes (Quadro 3.7).

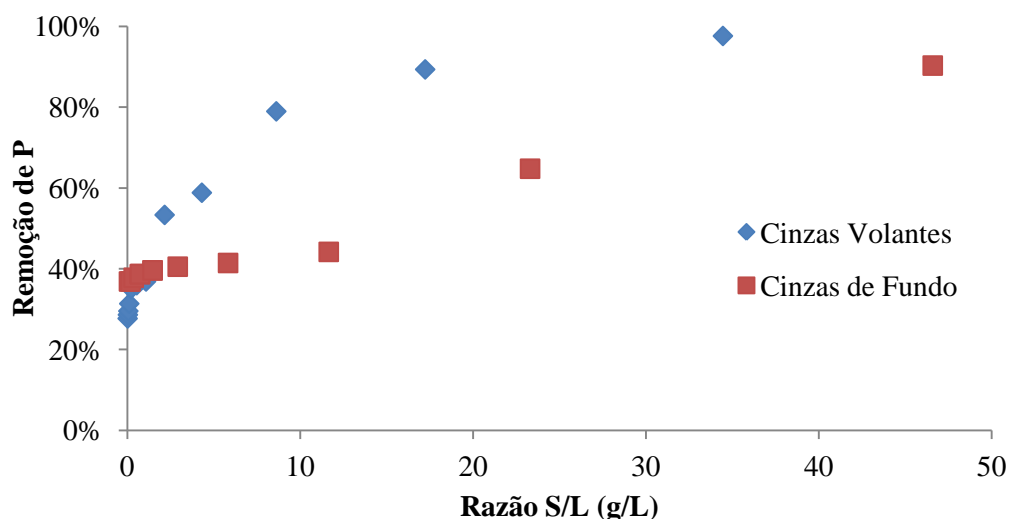


Figura 3.7 - Eficiências de remoção de fósforo da água residual de pasta e papel em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.

Verificou-se que taxa de remoção de fósforo foi superior no ensaio com as cinzas volantes, comparativamente ao ensaio com as cinzas de fundo. A adição de 34,45 g/L de cinzas volantes à água residual de pasta e papel permitiu obter uma eficiência de remoção de fósforo de 97,6%, enquanto que a adição de 46,59 g/L de cinzas de fundo permitiu atingir uma eficiência de remoção de fósforo de 90,3%.

A Figura 3.8 permite verificar que a remoção de fósforo da água residual de pasta e papel não foi linearmente proporcional à razão S/L, por oposição ao que foi observado no ensaio com a água residual sintética. Neste ensaio com o efluente da ETARI da indústria de pasta e papel, a

remoção foi mais atenuada do que no ensaio com a água residual sintética, tendo-se aproximado de um comportamento logarítmico, o que poderá estar associado à existência de substâncias que concorrem com o fósforo no processo de remoção por ação dos íons metálicos presentes no meio.

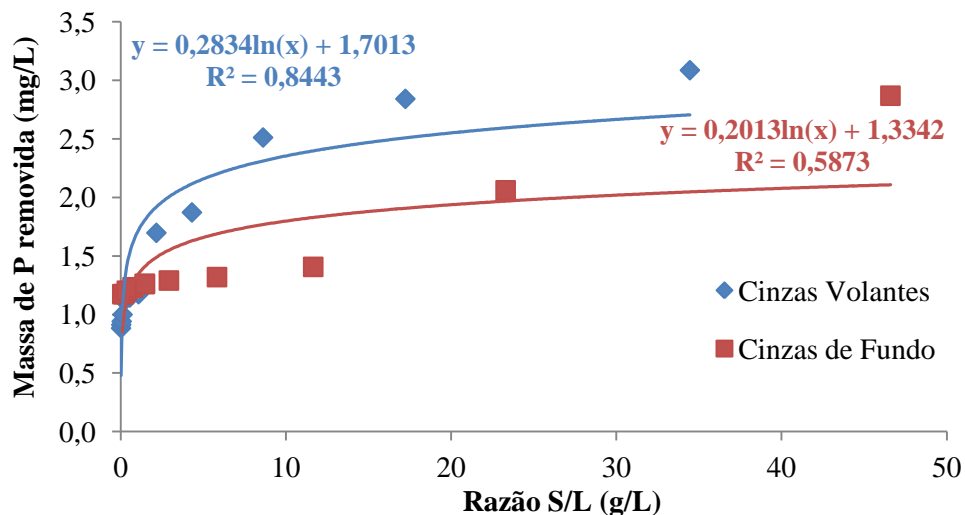


Figura 3.8 - Linhas de tendência da remoção de fósforo da água residual de pasta e papel em função da razão S/L de cinzas de fundo e volantes.

Os dados apresentados na Figura 3.8 permitem verificar que no efluente da ETARI da indústria de pasta e papel foi necessária uma massa de cinzas de fundo 2,3 vezes superior à massa de cinzas volantes para remover 1 mg de fósforo. Assim, para remover 1 mg de fósforo da água residual de pasta e papel foi necessário adicionar 0,08 g/L de cinzas volantes, enquanto que, para remover a mesma quantidade de P com cinzas de fundo, foi necessário adicionar 0,19 g/L.

Nas Figuras 3.9 e 3.10 representa-se a variação das concentrações de Sb, Ba, Fe, Al e Ca nos sobrenadantes resultantes dos ensaios de remoção de fósforo com as cinzas volantes e de fundo, respectivamente.

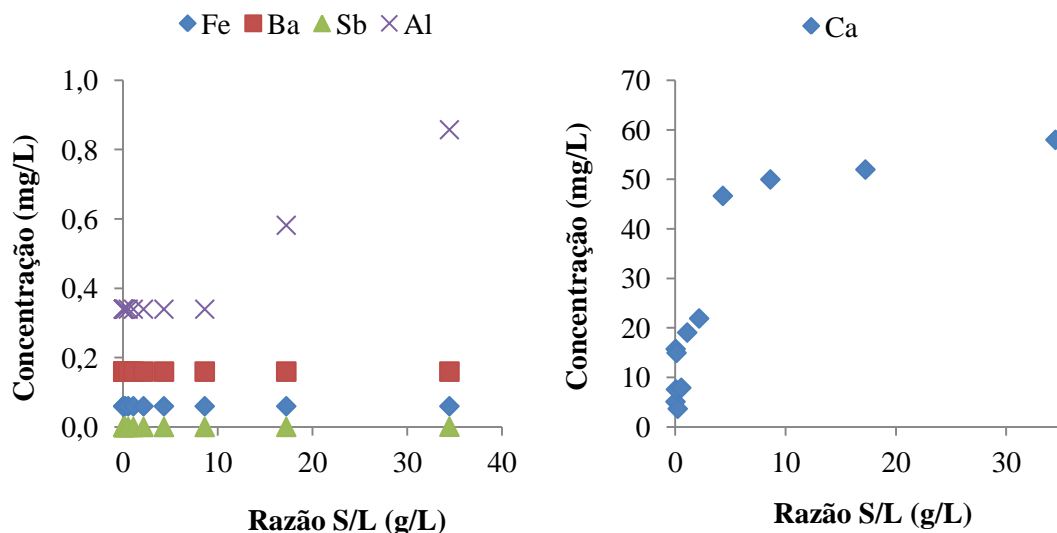


Figura 3.9 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual de pasta e papel, em função da razão S/L de cinzas volantes.

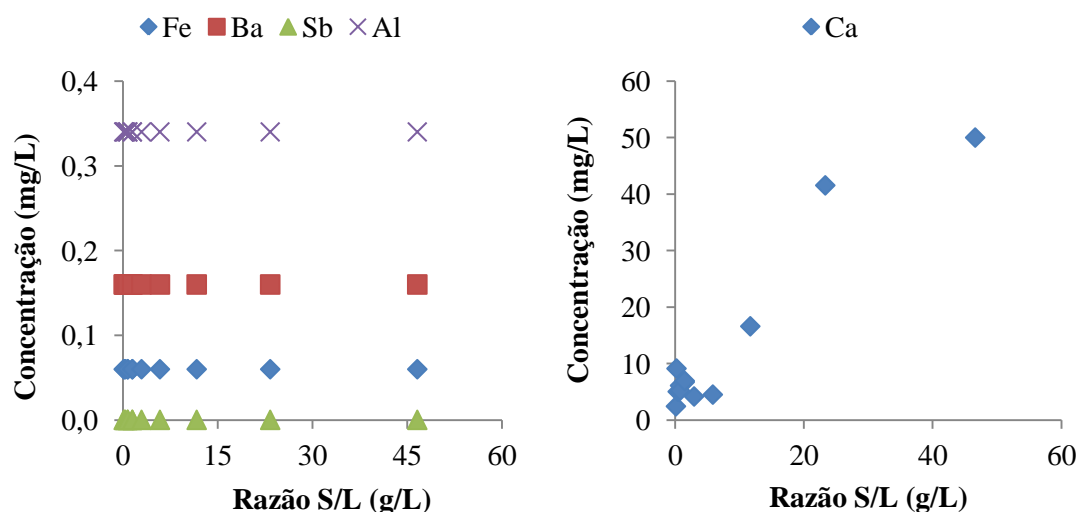


Figura 3.10 - Variação da concentração de metais nos sobrenadantes resultantes do ensaio com água residual de pasta e papel, em função da razão S/L de cinzas de fundo.

As concentrações de Sb ($\leq 0,0003$ mg/L), Fe ($\leq 0,06$ mg/L), Ba ($\leq 0,16$ mg/L) e Al ($\leq 0,34$ mg/L), presentes nos sobrenadantes resultantes dos ensaios envolvendo a água residual de pasta e papel, foram inferiores ao LQ, em todas as dosagens de cinzas volantes e de fundo aplicadas. Observaram-se, no entanto, duas exceções em dois sobrenadantes correspondentes às duas razões S/L mais elevadas de cinzas volantes, 17,23 g/L e 34,45 g/L, onde foram determinadas concentrações de Al de 0,58 mg/L e 0,86 mg/L, respectivamente.

No que diz respeito ao Ca, a concentração deste metal nos sobrenadantes teve tendência a aumentar com o acréscimo da dosagem de cinzas. No entanto, nos sobrenadantes relativos às dosagens inferiores de cinzas de fundo, a concentração de Ca manteve-se relativamente

constante, aumentando consideravelmente apenas a partir da razão S/L de 11,65 g/L. A concentração máxima de Ca presente nos sobrenadantes, após o tratamento com cinzas volantes, foi de 58,0 mg/L e, após o tratamento com cinzas de fundo, foi de 50,0 mg/L.

A variação de pH nas águas residuais tratadas, após o ensaio de coagulação-floculação em função da razão S/L de cinzas volantes e de fundo, está representado na Figura 3.11.

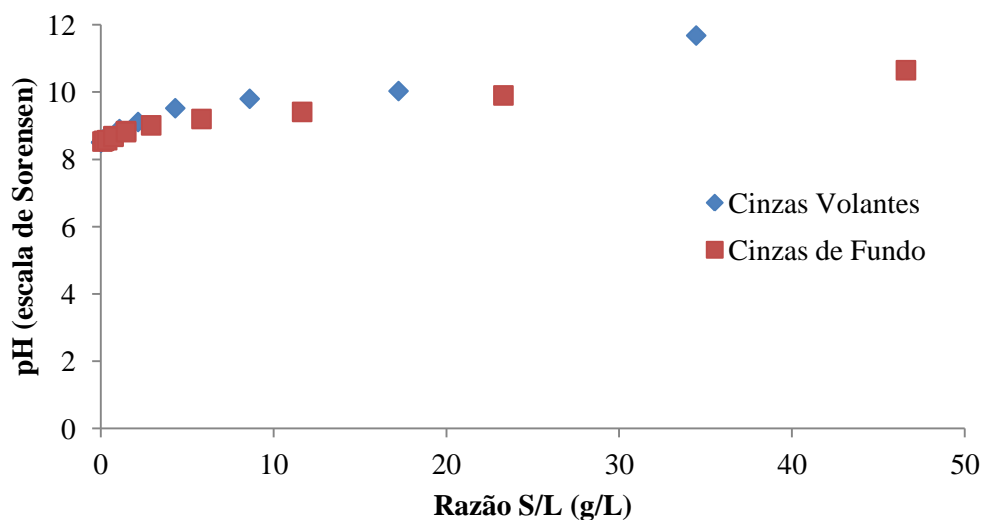


Figura 3.11 - Variação de pH nos sobrenadantes resultantes do ensaio de coagulação-floculação com água residual de pasta e papel, em função da razão S/L de cinzas volantes e de fundo.

A água residual da indústria de pasta e papel apresentou um valor de pH inicial de 7,79. A adição de cinzas de biomassa à água residual de pasta e papel conduziu ao aumento do pH da água residual tratada, tendo sido obtido, com a aplicação de cinzas volantes e de fundo, um pH máximo de 11,68 e 10,65, respectivamente. Uma explicação idêntica à que foi adiantada para os sobrenadantes da água residual sintética pode ser também apresentada aqui para os sobrenadantes da água residual da indústria de pasta e papel, no que diz respeito ao aumento do pH.

3.3.3 Caracterização da Água Residual de Pasta e Papel após tratamento com Cinzas de Biomassa

Com base nos resultados obtidos no ensaio de remoção de fósforo com a água residual de pasta e papel, descrito no capítulo 3.3.2, foram seleccionados os dois doseamentos de cinzas volantes (34,45 g/L) e de fundo (46,59 g/L) em que se registaram maior remoção de fósforo, para se efectuar um ensaio com um volume maior de efluente da ETARI da indústria de pasta e papel (1 L). A realização deste ensaio teve como objectivo avaliar o efeito da adição das cinzas de biomassa (volantes e de fundo) noutros parâmetros químicos para além do fósforo.

No Quadro 3.8 encontram-se os valores obtidos para os diversos parâmetros químicos analisados na amostra de água residual bruta, proveniente da indústria de pasta e papel, e nos sobrenadantes em que se adicionaram as dosagens de cinzas volantes e de fundo seleccionadas.

Quadro 3.8 - Caracterização da água residual de pasta e papel após tratamento com cinzas de biomassa.

Parâmetro e Unidade	Amostra Bruta	Amostra tratada com CV (razão S/L = 34,45 g/L)		Amostra tratada com CF (razão S/L = 46,59 g/L)	
	Valor	Valor	Eficiência	Valor	Eficiência
pH (escala Sorensen)	7,79	11,86	n.a.	10,86	n.a.
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5050	5620	-11,3%	4860	3,8%
Cor (unidades Hazen)	1591	421	73,5%	860	46,0%
SST (mg/L)	39,2	5,0	87,2%	8,0	79,6%
CQO (mg O_2/L)	413	117	71,8%	220	46,7%
CBO ₅ com inibidor de nitrificação (mg O_2/L)	11	6	45,5%	<1	>90,9%
Azoto Kjeldhal (mg N/L)	<7	<7	n.a.	<7	n.a.
Azoto Amoniacal (mg N/L)	<0,04	<0,04	n.a.	<0,04	n.a.
Nitratos (mg NO_3/L)	<3	<3	n.a.	<3	n.a.
Nitritos (mg NO_2/L)	<0,5	<0,5	n.a.	<0,5	n.a.
Fósforo Total (mg P/L)	3,22	0,24	92,5%	0,44	86,4%
Fosfatos (mg P/L)	3,18	0,11	96,5%	0,32	90,1%
Alumínio (mg/L)	<0,34	1,08	>-218%	<0,34	n.a.
Antimónio (mg/L)	<0,0003	0,001	>-221%	<0,0003	n.a.
Bário (mg/L)	<0,16	<0,16	n.a.	<0,16	n.a.
Cálcio (mg/L)	36,6	58,8	-60,7%	52,3	-43,0%
Ferro (mg/L)	<0,06	<0,06	n.a.	<0,06	n.a.

CV: Cinzas Volantes; CF: Cinzas de Fundo; n.a.: não aplicável.

Através dos resultados presentes no Quadro 3.8 é possível concluir que a adição de cinzas de biomassa à água residual de pasta e papel permitiu a redução significativa de fósforo total e fosfatos, em percentagens que variaram entre 86,4% e 96,5%, e ainda a redução da concentração de outros parâmetros que se encontravam presentes na água residual recolhida à saída da ETARI.

A Figura 3.12 apresenta a amostra de água residual bruta de pasta e papel (A) e os sobrenadantes referentes à adição de cinzas volantes (B) e de cinzas de fundo (C).

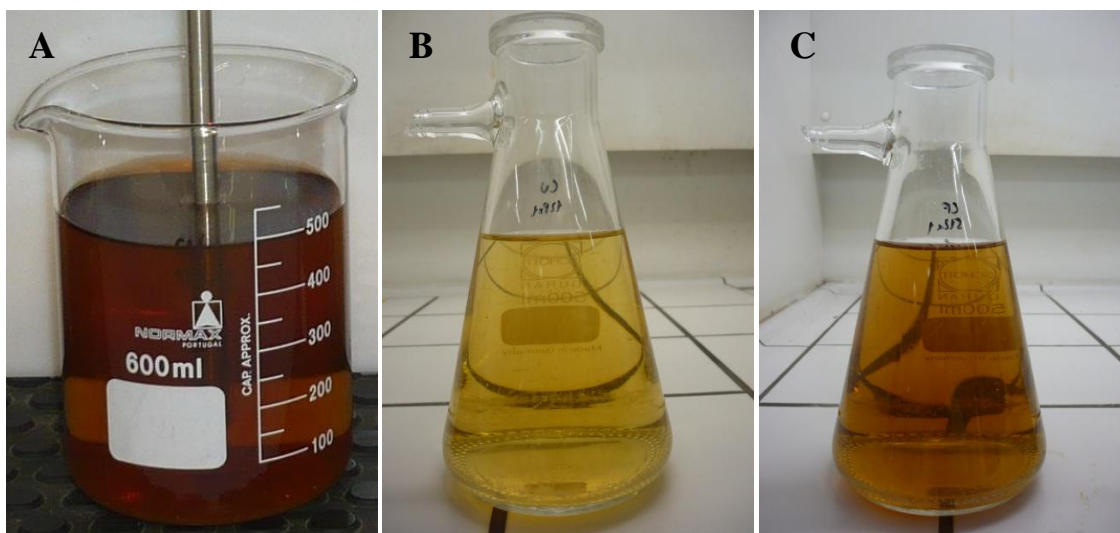


Figura 3.12 - Amostra de água residual bruta de pasta e papel (A) e sobrenadantes resultantes do ensaio de coagulação-floculação com adição de 34,45 g/L de cinzas volantes (B) e de 46,59 g/L de cinzas de fundo (C).

Com a adição de cinzas o pH das amostras de água residual tratadas com cinzas volantes e com cinzas de fundo aumentou para 11,86 e 10,86, respectivamente. O incremento do valor de pH deverá estar relacionado com o teor de óxidos presentes nas cinzas

A condutividade, parâmetro que apresentou na amostra bruta um valor elevado, registou um aumento de 11,3% no sobrenadante no qual se adicionou cinzas volantes, e uma diminuição de 3,8% no sobrenadante ao qual se adicionou cinzas de fundo. Este incremento deverá estar relacionado com os sais presentes nas cinzas e que foram transferidos para a água residual.

A cor, os SST, a CBO_5 e a CQO registaram diminuições nas suas concentrações em ambos os sobrenadantes. No sobrenadante referente à adição de cinzas volantes registou-se, relativamente à cor, SST, CQO e CBO_5 , uma diminuição de 73,5%, 87,2%, 71,8% e de 45,5%, respectivamente. No sobrenadante resultante da adição de cinzas de fundo, registou-se uma diminuição de 46,0%, 79,6%, 46,7% e superior a 90,9%, respectivamente para cada um daqueles parâmetros.

Os valores referentes aos parâmetros azoto kjeldhal, azoto amoniacal, nitratos e nitritos mantiveram-se inalterados após a adição de cinzas volantes e de fundo, mantendo, tal como na amostra bruta, as suas concentrações abaixo dos respectivos LQ.

O fósforo total e os fosfatos foram os parâmetros que registaram a diminuição mais acentuada, tendo-se registado, no sobrenadante em que se adicionou cinzas volantes, um decréscimo relativamente à amostra bruta de 92,5% e de 96,5% de fósforo total e fosfatos, respectivamente. No sobrenadante em que se adicionou cinzas de fundo, o decréscimo foi ligeiramente inferior,

apresentando o fósforo total e os fosfatos uma diminuição de 86,4% e de 90,1%, respectivamente.

Relativamente aos elementos metálicos, o Ba e Fe não apresentaram concentrações mensuráveis nos sobrenadantes, à semelhança do Al e do Sb no sobrenadante resultante da adição de cinzas de fundo. No sobrenadante resultante da adição de cinzas volantes, a concentração de Al e de Sb sofreu um acréscimo de 218% e de 221%, respectivamente, apesar da concentração de ambos os elementos permanecer reduzida. O Ca que apresentava uma concentração mensurável na amostra bruta, ao contrário do que ocorreu nos restantes elementos metálicos, registou um acréscimo de 60,7% no sobrenadante referente à adição de cinzas volantes e de 43,0% no sobrenadante relativo à adição de cinzas de fundo.

3.3.4 Caracterização Ecotoxicológica

Os resultados relativos à caracterização ecotoxicológica efectuada, com recurso à bactéria *V. fischeri* e ao micro-crustáceo *A. franciscana*, aos sobrenadantes resultantes do ensaio de remoção de fósforo com adição das dosagens de cinzas volantes e de fundo seleccionadas encontram-se no Quadro 3.9.

Quadro 3.9 - Caracterização ecotoxicológica da água residual de pasta e papel e dos sobrenadantes seleccionados resultantes do ensaio de remoção de fósforo.

Amostras	<i>V. fischeri</i>	<i>A. franciscana</i>
	EC ₅₀ -30 min	EC ₅₀ -24 h
Cinzas Volantes - 34,45 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Cinzas de Fundo - 46,59 g/L	≥ 99%	≥ 90%
Água Residual de Pasta e Papel (Controlo)	≥ 99%	≥ 90%

A caracterização ecotoxicológica efectuada à água residual de pasta e papel e aos dois sobrenadantes que foram seleccionados para este ensaio, relativos às dosagens de 34,45 g/L de cinzas volantes e de 46,59 g/L de cinzas de fundo, indicou valores de CE₅₀ (30 min) superiores a 99%, no ensaio com *V. fischeri*, e valores de CE₅₀ (24 h) superiores a 90%, no ensaio com *A. franciscana*, em todas as amostras. Estes resultados indicam que a adição de cinzas à água residual de pasta e papel, à semelhança do que se observou nos ensaios realizados com a água residual sintética, não causou ecotoxicidade nos sobrenadantes, para ambos os bio-indicadores testados.

4 CONCLUSÕES

O objectivo principal da presente dissertação era o de se avaliar o potencial das cinzas de biomassa (volantes e de fundo) na remoção de fosfatos de uma água residual sintética e de uma água residual tratada, proveniente de uma indústria de pasta e papel.

Face aos resultados obtidos na caracterização granulométrica das cinzas de biomassa, verificou-se que as cinzas de fundo eram maioritariamente constituídas por partículas grosseiras (material granular), enquanto que as cinzas volantes eram compostas por partículas mais finas (material em pó). A presença de elevadas concentrações de Ca, Al e Fe, em ambas as cinzas de biomassa, especialmente nas cinzas volantes, permitiu considerá-las como materiais com um potencial elevado para removerem fósforo a partir de águas residuais. De referir que, tanto as cinzas volantes como as cinzas de fundo, eram constituídas por metais pesados e semi-metais em concentrações reduzidas ou não mensuráveis.

Os dados experimentais dos ensaios de remoção de fósforo permitiram verificar que as cinzas volantes e de fundo apresentaram uma elevada capacidade de remoção de fósforo da água residual sintética e da água residual de pasta e papel.

Os ensaios realizados com as cinzas volantes permitiram atingir remoções de fósforo superiores a 99%, na água residual sintética, e superiores a 97%, na água residual de pasta e papel, com razões S/L iguais a 3,35 g/L e a 34,45 g/L, respectivamente. Relativamente aos ensaios com as cinzas de fundo, obtiveram-se remoções de fósforo superiores a 97%, na água residual sintética, e superiores a 90%, na água residual de pasta e papel, com razões S/L iguais a 9,05 g/L e a 46,59 g/L, respectivamente. Os resultados alcançados indicam que foi necessário uma menor dosagem de cinzas volantes do que de cinzas de fundo para remover a mesma massa de fósforo, o que evidencia a melhor aptidão das cinzas volantes para a remoção deste nutriente das águas residuais.

Apesar de terem sido necessárias menores razões S/L na água residual sintética, comparativamente à água residual de pasta e papel, para se atingir remoções de fósforo próximas de 100%, foi possível verificar que para se remover 1 mg de fósforo foi necessário adicionar uma maior massa de cinzas de biomassa no ensaio com a água residual sintética, do que com a água residual de pasta e papel. No ensaio com a água residual sintética, para remover 1 mg de fósforo foi necessário adicionar-se 0,16 g/L de cinzas volantes e 0,44 g/L de cinzas de fundo, enquanto que, no ensaio com a água residual de pasta e papel, para se remover a mesma quantidade de fósforo, foram necessárias 0,08 g/L de cinzas volantes e 0,19 g/L de cinzas de fundo.

Os sobrenadantes resultantes do ensaio com a água residual sintética em que se adicionou 3,35 g/L de cinzas volantes e 9,05 g/L de cinzas de fundo apresentaram concentrações de Sb

($\leq 0,0003$ mg/L), Fe ($\leq 0,06$ mg/L) e Ba ($\leq 0,16$ mg/L) inferiores aos LQ. As concentrações de Al e Ca nos sobrenadantes resultantes da adição de cinzas volantes foram de 2,64 mg/L e 5,11 mg/L, enquanto que nos sobrenadantes referentes à adição de cinzas de fundo foram de 0,40 mg/L e de 2,54 mg/L, respectivamente. Relativamente ao ensaio com a água residual de pasta e papel, os sobrenadantes resultantes da adição de cinzas volantes (34,45 g/L) e de cinzas de fundo (46,59 g/L) apresentaram concentrações de Sb ($\leq 0,0003$ mg/L), Fe ($\leq 0,06$ mg/L), Ba ($\leq 0,16$ mg/L) e Al ($\leq 0,34$ mg/L) inferiores aos LQ, à excepção do sobrenadante referente à adição de cinzas volantes, que apresentou uma concentração de Al de 0,86 mg/L. Quanto ao Ca, os sobrenadantes resultantes da adição de cinzas volantes e de fundo registaram concentrações de 58,0 mg/L e 50,0 mg/L, respectivamente.

Os sobrenadantes seleccionados para serem submetidos à caracterização ecotoxicológica apresentaram níveis de ecotoxicidade muito reduzidos e não se observou diferença entre estes níveis nas amostras não sujeitas a tratamento e nas amostras submetidas ao tratamento com as cinzas de biomassa.

Além de remover percentagens elevadas de fósforo presente na água residual de pasta e papel, a adição de 34,45 g/L de cinzas volantes e de 46,59 g/L de cinzas de fundo permitiu a remoção de outros parâmetros químicos importantes no controlo de águas residuais tratadas. No sobrenadante referente à adição de cinzas volantes registou-se, relativamente à cor, SST, CBO_5 e CQO, uma diminuição de 73,5%, 87,2%, 71,8% e de 45,5%, respectivamente, enquanto que no sobrenadante resultante da adição de cinzas de fundo registou-se uma diminuição de 46,0%, 79,6%, 46,7% e superior a 90,9%, respectivamente.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abelha, P. (2010) *Material de ensino da disciplina de Produção da Energia a Partir da Biomassa: Combustão*. Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa da Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa. Monte de Caparica: Portugal.

Agência Europeia do Ambiente (2005) *Source apportionment of nitrogen and phosphorous inputs into the aquatic environment*. Report nº. 7/2005, Copenhagen: Denamark.

Ahmaruzzaman, M. (2010) A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, pp. 327–363.

Almeida, G. (2007) *Material de ensino da disciplina de Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Água: Coagulação/Floculação*. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa. Monte de Caparica: Portugal.

Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R. (1990) Coagulation Processes: Destabilization, Mixing and Flocculation. In: *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, American Water Works Association (AWWA), 4th Edition, USA, pp. 269-361.

Alves, C. (2007) *Tratamento de Águas de Abastecimento*. Publindústria, 2^a Edição, Porto: Portugal.

APHA/AWWA/WEF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association (ed.), 21st Edition, USA.

Bratby, J. (2006) *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2nd Edition, London: UK.

Burke, S., Heathwaite, L. and Preedy, N. (2004) Transfer of phosphorous to surface waters; eutrophication. In: *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. Valsami-Jones (ed.), IWA, UK, pp. 120-146.

Camp, T.R. and Stein P.C. (1943) Velocity gradients and internal work in fluid motion. *Journal of the Boston Society of Civil Engineers*, 30, pp. 219-237.

Carrasco, J. E. (2001) La biomasa como recurso renovable para la producción de claro y electricidad. In: *Tecnologías Energéticas e Impacto Ambiental*, Pedro L. G. Ybarra (ed.), McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A., 1^a Edición, España, pp. 335-356.

Casey, T. J. (1993) *Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., London: UK.

CELPA (2010) *Boletim Estatístico 2009*. CELPA – Associação da Indústria Papeleira (ed.), Lisboa: Portugal.

Cuiping, L., Chuangzhi, W., Yanyongjie and Haitao, H. (2004) Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. *Biomass and Bioenergy*, 27, pp. 119-130.

Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R. and Watkins G. (2010) Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246 MW) fluidized bed boiler with respect to their Finnish forest fertilizer limit values. *Fuel Processing Technology*, 91, pp. 1634–1639.

Devi, N. L., Yadav, I. C., Shihua, Q. I., Singh, S. and Belagali, S. L. (2011) Physicochemical characteristics of paper industry effluents - a case study of South India Paper Mill (SIPM). *Environmental Monitoring and Assessment*, 177, pp. 23-33.

Diniz, M. S., Pereira, R., Freitas, A. C., Rocha-Santos, T. A. P., Castro, L., Peres, I. and Duarte, A. C. (2011) Evaluation of the Sub-lethal Toxicity of Bleached Kraft Pulp Mill Effluent to *Carassius auratus* and *Dicentrarchus labrax*. *Water, Air & Soil Pollution*, 217, pp. 35-45.

Diogo, P. A. (2008) Fontes de fósforo total e o estado trófico de albufeiras em Portugal Continental. Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente - Ramo Gestão de Sistemas Ambientais da FCT-UNL. FCT-UNL, Lisboa, 140 pp.

Douglas, G. B., Robb, M. S., Coad, D. N. and Ford, P. W. (2004) A review of solid phase adsorbents for the removal of phosphorus from natural and waste waters. In: *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. Valsami-Jones (ed.), IWA, UK, pp. 291-320.

Eckenfelder, W. Wesley (1989) *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill International Editions, 2nd Edition, Singapore.

El-Bestawy, E., El-Sokkary, I., Hussein, H. and Abu Keela, A. F. (2008) Pollution control in pulp and paper industrial effluents using integrated chemical–biological treatment sequences. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35, pp. 1517-1529.

EN 12457-2 (2002) *Characterization of waste leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*. European Committee for Standardization (ed.), Brussels: Belgium, 27 pp.

Evans, T. D. and Johnston A. E. (2004) Phosphorous and crop nutrition: principles and practice. In: *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. Valsami-Jones (ed.), IWA, UK, pp. 93-119.

Farmer, A. M. (2004) Phosphate pollution: a global overview of the problem. In: *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. Valsami-Jones (ed.), IWA, UK, pp. 174-191.

Fedje, K. K., Rauch, S., Cho, P. and Steenari, B.M. (2010) Element associations in ash from waste combustion in fluidized bed. *Waste Management*, 20, pp. 1273-1279.

Grubb, D. G., Guimaraes, M. S. and Valencia, R. (2000) Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 76, pp. 217–236.

Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.C. and Arvin. E. (1997) *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes*. Springer, 2nd Edition, Berlin: Germany.

Hussain, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., Ahmad, A., Van Leeuwen, J., Zou, L., Beecham, S. and Umar, M. (2011) Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon. *Desalination*, 271, pp. 265-272.

Industrial Liquid Effluent Network (2006) *A Guide Book on the Treatment of Effluents from the Mining/Metallurgy, Paper, Plating and Textile Industries*. INASMET-Tecnalia (ed.), San Sebastián: Spain.

INSAAR (2011) *INSAAR 2010 - Relatório do Estado do Abastecimento de Água e da Drenagem e Tratamento de Águas Residuais*. INAG, I. P. (ed.), Lisboa: Portugal.

ISO 5663 (1984) *Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen - Method after mineralization with selenium*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st Edition, ISO (ed.).

ISO 5664 (1984) *Water quality - Determination of ammonium - Distillation and titration method*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st Edition, ISO (ed.).

ISO 5667-3 (2003) *Water quality – Sampling - part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 1, General, 1st Edition, ISO (ed.), pp. 174-186.

ISO 7888 (1985) *Water quality – Determination of electrical conductivity*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 3, Physical, Biological and Microbiological Methods, 1st edition, ISO (ed.), pp. 25-30.

ISO 7980 (1986) *Water quality -- Determination of calcium and magnesium -- Atomic absorption spectrometric methods*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st Edition, ISO (ed.).

ISO 11348-3 (2003) *Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (luminescent bacteria test) – Part 3: method using freeze-dried bacteria*. ISO Standard, Water Quality, 1st edition, 90.93, ISO (ed.), 13 pp.

ISO 11465 (1993) *Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method*. ISO Standard, Soil Quality, 1st Edition, ISO (ed.), 4 pp.

Lopes, H. (2010) *Material de ensino da disciplina de Produção da Energia a Partir da Biomassa: Outros Poluentes e Cinzas*. Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa da Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa. Monte de Caparica: Portugal.

Lu, S. G., Bai, S. Q., Zhu, L. and Shan H. D. (2009) Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161, pp. 95–101.

MetCalf & Eddy (2003) *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. McGraw-Hill, 4th Edition, Singapore.

Microbics Corporation (1992) *Microtox manual – toxicity testing handbook: data quality applying results*. Microbics Corp. (ed.), vol. 4, Carlsbad, pp. 401-476.

NERI (1997) *Integrated Environmental Assessment on Eutrophication – A Pilot Study, NERI Technical Report n.º. 207*. Ministry of the Environment and Energy – National Environmental Research Institute (ed.), November, 102 pp.

Netto, J. M. Azevedo e Richter, C.A. (2002) *Tratamento de Água – Tecnologia Atualizada*, Editora Edgard Blücher LTDA, 4^a Edição, São Paulo: Brasil.

- Novotny, V. (2003) *Water Quality – Diffuse Pollution and Watershed Management*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd Edition, New York: USA.
- Olanders, B. and Steenari, B. (1995) Characterization of ashes from wood and straw. *Biomass and Bioenergy*, vol.8, n°.2, pp.105-115.
- Parsons, S. A. and Berry, T. (2004) Chemical phosphorus removal. In: *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. Valsami-Jones (ed.), IWA, UK, pp. 260-271.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T. and Chularuengsook, P. (2008) Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution. *Fuel*, 87, pp. 2469-2476.
- Pokhrel, D. and Viraraghavan, T. (2004) Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. *Science of the Total Environment*, 333, pp. 37 - 58.
- Rast, W. and Thornton, J. A. (1996) Trends in eutrophication research and control. *Hydrological Processes*, 10, pp. 295-313.
- Reimann, C., Ottesen, R. T., Andersson, M., Arnoldussen, A., Koller, F. and Englmaier, P. (2008) Element levels in birch and spruce wood ashes — green energy? *Science of the Total Environment*, 393, pp. 191-197.
- Russel, D.L. (2006) *Practical Wastewater Treatment*, John Wiley & Sons, Inc., 1st Edition, New Jersey: USA.
- Santos, F. J. and Goldstein Jr., L. (2008) Experimental aspects of biomass fuels in a bubbling fluidized bed combustor. *Chemical Engineering and Processing*, 47, pp. 1541-1549.
- Singh, S., Ram, L. C., Masto, R. E. and Verma, S. K. (2011) A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, 87, pp. 112–120.
- Trindade, T. e Manuel, R. (2006) *Protocolo Experimental – Ensaio de Tratabilidade em Águas Residuais (Tratamentos Físico-Químicos: Coagulação/Floculação)*. Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Tusseau-Vuillemin, M. (2001) Do Food Processing Industries Contribute to the Eutrophication of Aquatic Systems? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 50, pp. 143-152.

- Ugurlu, M. and Karaoglu, M. H. (2011) Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, pp. 173 – 178.
- Umamaheswaran, K. and Batra, V. S. (2008) Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. *Fuel*, 87, pp. 628–638.
- USEPA method nº 3015A (2007) *Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extractss*. USEPA (ed.), Revision 1, February, 25 pp.
- USEPA method nº 3051A (2007) *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*. USEPA (ed.), Revision 1, February, 30 pp.
- Vasconcelos, V. M. (1999) Cyanobacterial toxins in Portugal: effects on aquatic animals and risk for human health. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 32, pp. 249-254.
- Vasconcelos, V. e Pereira, E. (2002) *Qualidade biológica de águas superficiais. Estudo da Comunidade fitoplanctónica na albufeira do torrão (rio Tâmega)*. 6º Congresso da Água, Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, Porto: Portugal.
- Xu, K., Deng, T., Liu, J. and Peng, W. (2010) Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash. *Fuel*, 89, pp. 3668-3674.